Untersuchungen zur Diffusion im Feststoffsystem $(Zn_k, Cd_{1-k})(Se_l, Te_{1-l})$

Franz Michael Blomer

1972

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546017_0034

Untersuchungen zur Diffusion im Feststoffsystem $(Zn_k,Cd_{1-k})(Se_l,Te_{1-l})$

Inaugural Dissertation zur Erlangung der Doktorwürde
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von Franz Michael Blomer aus Mitterfels

1971

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Erster Berichterstatter : Univers.-Doz. Dr. V. Leute

Zweiter Berichterstatter: Prof. Dr. Dr. h.c. G.-M. Schwab

Tag der mündlichen Prüfung: 26. 1. 1972

MEINEN ELTERN

Inhalt Seite

1.	Einleitung	1
2.	Diffusion in Mehrkomponenten-Systemen	2
2.1	Grundgleichungen	2
2.2	Umformung der Differentialgleichungen des verallgemeinerten 2. Fick'schen Gesetzes	5
2.3	Ableitung der Diffusionsgleichungen für doppelte Umsetzungen: $K^1A^1+K^2A^2 \rightleftharpoons K^1A^2+K^2A^1$ (Quasiternäres System)	6
2.4	Bestimmung variabler Diffusionskoeffizienten aus experimentell gemessenen Konzentrationskurven	11
2.5	Bestimmung des Reaktionsweges bei quasiternären Systemen	13
3.	Vorarbeiten zur Versuchsdurchführung	16
3.1	Ausgangssubstanzen	16
3.2	Reinigungsverfahren	17
3.3	Züchtung von Einkristallen	17
3.3.1	Kristallzucht aus der Gasphase	17
3.3.2	Kristallzucht aus der Schmelze	20
3.4	Eigendotierung	21
3.4.1	Durchführung der Dotierung	21
3.4.2	Geschwindigkeit der inneren Gleichgewichtseinstellung	22
3.5	Fremddotierung	24
4.	Durchführung der Diffusionsversuche und damit zusammenhängende Probleme	25

Seite

4.1	Kontaktierung der Reaktionspartner	25
4.2	Reaktionsdurchführung	26
4.3	Reaktionen zur Messung des Einflusses der Eigendotierung auf das Diffusionsverhalten bei quasibinären Systemen	27
5.	Messungen mit der Elektronenmikrosonde	29
5.1	Quantitative Konzentrationsmessungen	30
5.2	Messung der Kathodolumineszenz	35
6.	Mischkristallbildung im System ZnTe-CdTe	39
6.1	Mischkristallbildung in Abhängigkeit von der Temperatur und der Konzentration bei Einkristallen als Ausgangssubstanzen der Reaktionspartner	40
6.1.1	Ergebnisse	40
6.1.2	Deutung der Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten durch Erweiterung der Zener'schen Theorie auf quasibinäre Systeme	47
6.2	Mischkristallbildung mit polykristallinen Reaktionspartnern	53
6.2.1	Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten	54
6.2.2	Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten	57
6.2.3	Diskussion zur Korngrenzendiffusion	58
6.3	Einfluß der Eigendotierung auf die Mischkristallbildung	63
6.4	Einfluß der Fremddotierung auf die Mischkristallbildung	64
6.5	Mischkristallbildung durch Eindiffusion von Zn aus der Gasphase in CdTe - Einkristalle	66

Seite

7. Mischkristallbildung in den Systemen CdSe - CdTe und ZnTe - ZnSe 69

7.1 Ergebnisse im System CdSe - CdTe 70

7.2 Ergebnisse im System ZnTe - ZnSe 75

7.3 Diskussion 80

7.3.1 Defektstruktur 80

7.3.2 Konzentrationsabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten 81

8. Doppelte Umsetzung ZnSe - CdTe 84

8.1 Ergebnisse 84

8.2 Diskussion 87

8.2.1 Reaktionsweg 87

8.2.2 Quantitative Auswertung 89

8.2.2.1 Metalldotiertes System 89

8.2.2.2 Chalkogendotiertes System 94

9. Zusammenfassung 97

Literatur 101

1. Einleitung

In dieser Arbeit werden Diffusionsmechanismen bei der Bildung von Mischkristallen in quasibinären und quasiternären Systemen der II-VI Verbindungen ZnTe, ZnSe, CdTe, CdSe mit Hilfe der Elektronenmikrosonde untersucht.

Mischkristalle zwischen II-VI Verbindungen nehmen eine wichtige Rolle unter den Halbleiterlegierungen ein. Im Gegensatz zu mit Fremdatomen dotierten Kristallen hat man es hier mit großen Änderungen des Zusammensetzungsbereiches zu tun. Für einen großen Löslichkeitsbereich sind Faktoren wie Unterschiede in den Elektronegativitäten und den Atom- bzw. Ionenradien der ausgetauschten Atome bestimmend. Da die gelösten Atome hier die gleiche Valenz besitzen wie die Atome, für die sie substituiert wurden, führt die Mischkristallbildung von sich aus i.a. nicht zu lokalisierten Donor- bzw. Akzeptorniveaus.

Bei den bei uns in Betracht kommenden Mischkristallen gibt es keine Hinweise darauf, daß es sich um geordnete Legierungen handelt. Man hat also etwa im Mischkristall vom quasibinären Typ $Zn_xCd_{1-x}Te$ eine Struktur anzunehmen, bei der die Te-Atome ein Untergitter bilden, die Zn- und Cd-Atome hingegen statistisch auf dem anderen Untergitter angeordnet sind.

Während typische Halbleitereigenschaften der Mischkristalle wie elektrische Leitfähigkeit, Ladungsträgerkonzentration und Hallbeweglichkeit an mehreren quasibinären Systemen von II-VI Verbindungen gemessen und diskutiert wurden, liegen keine eingehenden Untersuchungen der Diffusionsmechanismen bei der Mischkristallbildung vor.

Hat man es mit Volumendiffusion zu tun, lassen sich aus der Kenntnis des Diffusionsverhaltens u.a. Aussagen über Punktdefekte im Kristallgitter sowohl der Ausgangssubstanzen als auch des Mischbereichs machen. Diese Aussagen werden ermöglicht durch kontrollierte Änderungen der Defektstruktur, welche sich durch Eigen- und Fremddotierung variieren läßt.

2. Diffusion in Mehrkomponenten-Systemen

2.1. Grundgleichungen

Grundlegende Arbeiten über Diffusion in mehrkomponentigen Systemen sind von L.Onsager /1/ durchgeführt worden. Es werden dort allgemein reziproke Beziehungen für irreversible Prozesse abgeleitet, die auf Transportprozesse wie elektrische Leitfähigkeit, Wärmeleitfähigkeit und Diffusion angewendet werden können. Das Prinzip mikroskopischer Reversibilität wird dabei vorausgesetzt.

Für die Diffusionsströme in einem isothermen, isobaren n-Komponentensystem gilt folgende lineare Relation in den Gradienten der chemischen Potentiale:

$$J_i = -\sum_{k=1}^{n} M_{ik} \frac{\partial \mu_k}{\partial x} \qquad i = 1, \ldots, n \tag{1}$$

J_i = Teilchenstrom der Komponente i

μ_k = chemische Potentale

M_{ik} = Onsager Koeffizienten

Eine Folgerung der mikroskopischen Reversibilität ist, daß die Matrix (M_{ik}) symmetrisch ist, d.h. $M_{ik} = M_{ki}$.

Ebenfalls Onsager /2/ entwickelte als eine Erweiterung des Fick'schen Gesetzes (Fick 1855) die Diffusionsströme in einem n-Komponentensystem als lineare Funktionen aller Konzentrationsgradienten:

$$J_i = -\sum_{k=1}^{n} D'_{ik} \frac{\partial c_k}{\partial x} \qquad i = 1, \ldots, n \tag{2}$$

D'_{ik} = partielle Diffusionskoeffizienten

$D'_{ik} = D'_{ik}(c_1, \ldots, c_n)$

Form (1) der Gleichungen für die Diffusionsströme ist dabei die grundlegendere, da sie dargestellt ist in den Ursachen der Diffusion, den Gradienten der chemischen Potentale. Sie ist jedoch nicht sehr nützlich für die Lösung tatsächlicher Diffusionsprobleme, da meist wenig thermodynamische Daten zur Verfügung stehen und diese auch nicht einfach zu bekommen sind.

Andererseits sind die Randbedingungen in den Konzentrationen sowie die Konzentrationsgradienten der Gl.(2) relativ einfach zu messen, und es ist oft die Änderung der Konzentrationen, die man kennen will.

Die im folgenden angegebenen Relationen sind bereits auf Festkörperdiffusion spezifiziert (Kirkaldy/3/). Wird die Konzentrationsabhängigkeit der partiellen Molvolumina der Mischung vernachlässigt und nimmt man an, daß die Gitterplätze erhalten bleiben, so sind die J_i bezüglich eines festen Gitters außerhalb der Diffusionszone linear bezogen durch:

$$\sum_{i=1}^{n} J_i = 0 \qquad (3)$$

Falls nun die Konzentrationen in solchen Einheiten gemessen werden, so daß gilt:

$$\sum_{i=1}^{n} C_i = const. \qquad (4)$$

kann Gl.(2) geschrieben werden:

$$J_i = -\sum_{k=1}^{n-1} D_{ik} \frac{\partial C_k}{\partial x} \quad ,$$

wobei

$$D_{ik} = D'_{ik} - D'_{in}$$

Im allgemeinen gilt $D_{ik} \neq D_{ki}$. Es ist jedoch möglich, lineare Beziehungen zwischen den D_{ik} herzuleiten, die den reziproken Beziehungen der M_{ik} entsprechen (Onsager). Es gilt:

$$\sum_{j,l=1}^{n-1} D_{jk}\left(\delta_{lj} + \frac{c_l \mu_{li}}{c_n \mu_{ji}}\right)\mu_{ji} = \sum_{j,l=1}^{n-1} D_{ji}\left(\delta_{lj} + \frac{c_l \mu_{lk}}{c_n \mu_{jk}}\right)\mu_{jk} ,$$

wobei $i,k = 1, \ldots, n-1$ (5)

$$\mu_{ij} = \frac{\partial \mu_i}{\partial c_j}$$

$$\delta_{lj} = \text{Kroneckersymbol}$$

Unterwirft man schließlich Gl. (5) der Kontinuitätsgleichung

$$\operatorname{div} J_i + \frac{\partial c_i}{\partial t} = 0, \tag{6}$$

so erhält man:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \sum_{k=1}^{n-1} \nabla \cdot (D_{ik} \nabla c_k) \tag{7}$$

(Verallgem. 2.Fick'sches Gesetz)

2.2. Umformung der Differentialgleichungen des verallgemeinerten 2. Fick'schen Gesetzes

Falls die Anfangsbedingungen für jede Komponente in einer Stufenfunktion am Ursprung bestehen, d.h.

$$C_i(x,0) = C_{i0} \quad x>0 \quad t=0$$
$$C_i(x,0) = C_{i1} \quad x<0 \quad t=0 \qquad (8)$$

dann existieren Lösungen von folgender Parameterform:

$$C_i = C_i(\lambda) \quad \text{wobei } \lambda = x \cdot t^{-1/2}$$

Diese Substitution in die Gl. (7) führt zu:

$$-\frac{\lambda}{2}\frac{dC_i}{d\lambda} = \sum_{k=1}^{n-1}\frac{d}{d\lambda}\left[D_{ik}\frac{dC_k}{d\lambda}\right] \quad i=1..,n-1 \qquad (9)$$

Gl. (9) kann einmal integriert werden, und man erhält,

falls $\lim_{C_k \to C_{io}} \frac{dC_k}{d\lambda} = 0 \quad (C_{Ko} \hat{=} C_{io})$

$$\int_{C_{io}}^{C_{i1}} \lambda \, dC_i = -\sum_{k=1}^{n-1} D_{ik}\left.\frac{dC_k}{d\lambda}\right|_{C_{i1}} \qquad (10)$$

Für n = 2 ist dieses Verfahren die Boltzmann-Matano-Methode.

2.3. Ableitung der Diffusionsgleichungen für doppelte Umsetzungen: $K^1A^1 + K^2A^2 \rightleftharpoons K^1A^2 + K^2A^1$ (Quasiternäres System)

Mit Hilfe der in Abschn. 2.1. und 2.2. dargelegten Theorie werden nun die Flußgleichungen für das spezielle Problem

von doppelten Umsetzungen der Form $K^1A^1 + K^2A^2 \rightleftharpoons K^1A^2 + K^2A^1$ abgeleitet.

Es seien: J_1, J_3 = Kationenflüsse

J_2, J_4 = Anionenflüsse

Es wird angenommen, daß sich das System im lokal-thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Es gilt nach Gl.(1):

$$J_i = -\sum_{j=1}^{4} M_{ij} \frac{\partial \mu_j}{\partial x} \quad +) \qquad (1')$$

Bleibt die Stöchiometrie des Gitters erhalten, so gilt ferner:

$$\begin{aligned} J_1 &= -J_3 \\ J_2 &= -J_4 \end{aligned} \qquad (11)$$

Aus (4) folgt, da die Beziehungen unabhängig von den Gradienten der chemischen Potentiale gelten:

$$M_{ij} = -M_{i+2,j} \qquad \begin{matrix} i = 1,2; \\ j = 1,2,3,4; \end{matrix} \qquad (12)$$

Mit Gl. (12) und auf Grund von $M_{ij} = M_{ji}$ folgt:

$$\begin{aligned} J_1 &= -\left(M_{11} \frac{\partial(\mu_1 - \mu_3)}{\partial x} + M_{12} \frac{\partial(\mu_2 - \mu_4)}{\partial x}\right) \\ J_2 &= -\left(M_{21} \frac{\partial(\mu_1 - \mu_3)}{\partial x} + M_{22} \frac{\partial(\mu_2 - \mu_4)}{\partial x}\right) \end{aligned} \qquad (13)$$

+) nach /4/ ist dabei mit virtuellen chemischen Potentialen zu rechnen.

Mit Hilfe der Gibbs-Duhem'schen Beziehung ließe sich ein μ_1 eliminieren. Es wird jedoch der größeren Übersicht wegen mit den 4μ's weitergerechnet.

Für die Konzentration wird nun eine Einheit genommen, für die gilt:

$$C_1 + C_3 = \text{const.}$$
$$C_2 + C_4 = \text{const.} \qquad (14)$$

Die Molenkonzentration erfüllt diese Bedingung. Wegen Gl. (14) sind die μ_i nur von 2 unabhängigen Variablen abhängig. Deshalb ist:

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial x} = \sum_{k=1}^{2} \frac{\partial \mu_i}{\partial C_k} \frac{\partial C_k}{\partial x} \qquad i = 1, \ldots, 4; \qquad (15)$$

Mit Gl. (15) läßt sich für die Ji schreiben:

$$J_1 = -\left(D_{11} \frac{\partial C_1}{\partial x} + D_{12} \frac{\partial C_2}{\partial x}\right)$$
$$J_2 = -\left(D_{21} \frac{\partial C_1}{\partial x} + D_{22} \frac{\partial C_2}{\partial x}\right) \qquad (16)$$

Dabei gilt für die D_{ik}:

$$D_{11} = M_{11} \frac{\partial(\mu_1 - \mu_3)}{\partial C_1} + M_{12} \frac{\partial(\mu_2 - \mu_4)}{\partial C_1}$$
$$D_{12} = M_{11} \frac{\partial(\mu_1 - \mu_3)}{\partial C_2} + M_{12} \frac{\partial(\mu_2 - \mu_4)}{\partial C_2}$$
$$D_{21} = M_{21} \frac{\partial(\mu_1 - \mu_3)}{\partial C_1} + M_{22} \frac{\partial(\mu_2 - \mu_4)}{\partial C_1} \qquad (17)$$
$$D_{22} = M_{21} \frac{\partial(\mu_1 - \mu_3)}{\partial C_2} + M_{22} \frac{\partial(\mu_2 - \mu_4)}{\partial C_2}$$

Setzt man für

$$\frac{\partial(\mu_1 - \mu_3)}{\partial c_i} = \mu_{1i}$$

$$\frac{\partial(\mu_2 - \mu_4)}{\partial c_i} = \mu_{2i}$$

kann Gl. (17) geschrieben werden:

$$\sum_{k=1}^{2} \delta_{ik} D_{ke} = \sum_{j=1}^{2} M_{ij} \mu_{je} \qquad i, e = 1,2 \tag{18}$$

δ_{ik} = Kroneckersymbol

Es werden nun die den reziproken Beziehungen $M_{ij} = M_{ji}$ analogen Beziehungen zwischen den D_{ik}'s hergeleitet.

Gl. (18) lautet mit anderen Indizes geschrieben:

$$\sum_{k=1}^{2} \delta_{ik} D_{km} = \sum_{j=1}^{2} M_{ij} \mu_{jm} \qquad i, m = 1,2; \tag{19}$$

Gl. (18) und Gl. (19) wird mit μ_{im} bzw. μ_{il} multipliziert und über i summiert:

$$\sum_{i=1}^{2} \sum_{k=1}^{2} \delta_{ik} D_{ke} \mu_{im} = \sum_{j=1}^{2} \sum_{i=1}^{2} M_{ij} \mu_{je} \mu_{im} \tag{20}$$

$$\sum_{i=1}^{2} \sum_{k=1}^{2} \delta_{ik} D_{km} \mu_{ie} = \sum_{i=1}^{2} \sum_{j=1}^{2} M_{ij} \mu_{jm} \mu_{ie} \tag{21}$$

Auf der rechten Seite der letzten Gl. (21) werden die Summationsindizes vertauscht. Wegen $M_{ij} = M_{ji}$ folgt dann aus Gl. (21) :

$$\sum_{i=1}^{2}\sum_{k=1}^{2} \delta_{ik} D_{km} \mu_{ie} = \sum_{i=1}^{2}\sum_{j=1}^{2} M_{ij} \mu_{im} \mu_{je} \qquad (22)$$

Aus Gl. (20) und (22) ergibt sich:

$$\sum_{i=1}^{2}\sum_{k=1}^{2} \delta_{ik} \mu_{im} D_{ke} = \sum_{i=1}^{2}\sum_{k=1}^{2} \delta_{ik} \mu_{ie} D_{km} \qquad (23)$$

$$e, m = 1, 2;$$

Dies ist die gewünschte Relation für die D_{ik}. Diese Relation ist für l = 1, m = 1 sowie l = 2, m = 2 trivial; für l = 1, m = 2 und l = 2, m = 1 erhält man identisch denselben Ausdruck,und dieser lautet explizit geschrieben:

$$\frac{\partial(\mu_1 - \mu_3)}{\partial c_2} D_{11} + \frac{\partial(\mu_2 - \mu_4)}{\partial c_2} D_{21} = \frac{\partial(\mu_1 - \mu_3)}{\partial x_1} D_{12} + \frac{\partial(\mu_2 - \mu_4)}{x_1} D_{22} \qquad (24)$$

Auf Grund dieser linearen Beziehung hat man im allgemeinen bei doppelten Umsetzungen mit 3 unabhängigen Diffusionskoeffizienten zu rechnen, wobei jedoch die Beziehung (24) von wenig praktischem Nutzen ist, falls man, was im allgemeinen der Fall ist, die μ_i nicht kennt.

2.4. Bestimmung variabler Diffusionskoeffizienten aus experimentell gemessenen Konzentrationskurven.

Da Gl. (10) die Diffusionskoeffizienten in Beziehung setzt zu den Konzentrationskurven, kann man sie zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten benützen. In binären Systemen (Boltzmann-Matano-Verfahren) ist das einfach durchzuführen, da hier nur ein Koeffizient aus einer Kurve bestimmt werden muß. Die bei den quasibinären Systemen notwendigen Bestimmungen von Diffusionskoeffizienten in Abschn. 6 und 7 dieser Arbeit werden mit einer von Broeder /5/ abgewandelten Boltzmann-Matano Methode durchgeführt. Die Diffusionskoeffizienten werden bei diesen quasibinären Systemen nach Überlegungen in /6/ direkt aus den gemessenen Massenkonzentrationen bestimmt.

Für die bei doppelten Umsetzungen in Betracht kommenden quasiternären Systeme gilt nach Gl. (10):

$$\int_{C_{10}}^{C_1} \lambda \, dC = -2D_{11}\left.\frac{dC_1}{d\lambda}\right|_{C_1} - 2D_{12}\left.\frac{dC_2}{d\lambda}\right|_{C_1}$$

$$\int_{C_{20}}^{C_2} \lambda \, dC_2 = -2D_{12}\left.\frac{dC_1}{d\lambda}\right|_{C_2} - 2D_{22}\left.\frac{dC_2}{d\lambda}\right|_{C_2} \qquad (25)$$

Dabei sind die Integrale zu nehmen längs der Konzentrationskurven für die Komponenten 1 bzw. 2, d.h. für ein Anion und ein Kation. Da alle D_{ik}'s Funktionen von C_1 und C_2

sind und da somit 2 Gleichungen für 4 Unbekannte - man kann in den meisten Fällen auf Gl. (24) nicht zurückgreifen - bestehen, lassen sich im allgemeinen aus einem einzigen Diffusionssystem, d.h. einem System mit Randbedingungen, die Gl. (8) genügen, die Diffusionskoeffizienten nicht bestimmen. 2 oder mehrere Diffusionssysteme definieren bestimmte D_{ik} an den Stellen (C_1^o , C_2^o), an denen sich die Reaktionswege schneiden.

Ferner kann man, wie aus Gl. (25) sofort ersichtlich, aus einem einzigen Diffusionssystem spezielle Werte für die D_{ik} bekommen, falls ein $dCi/d\lambda = 0$ ist. In Abb. 1 Abschn. 2.5. sind Teilstücke von Reaktionswegen, die sich kreuzen (a) und das Teilstück eines Reaktionsweges mit $dCi/d\lambda = 0$ schematisch eingezeichnet. Nach den oben hergeleiteten Beziehungen kann jedem Punkt innerhalb des einphasigen Bereichs des Phasendiagramms ein Triplett von unabhängigen D_{ik}'s zugeordnet werden. Die Konzentrationsgradienten werden durch die Anfangsbedingungen bei fest vorgegebenen D_{ik}'s , die von "inneren Größen" abhängig sind (vgl. Gl. (17)), bestimmt. Aus diesem Grunde hängen z.B. die Flüsse einer Teilchensorte sehr stark von den Anfangsbedingungen ab. Insbesondere kann an ein und demselben Punkte des Phasendiagramms auf Grund verschiedener Anfangsbedingungen in einem Fall gewöhnliche Diffusion (Bergab-Diffusion), im

anderen Fall bei einer anderen Randbedingung Bergauf-Diffusion stattfinden. Bei doppelten Umsetzungen lassen sich sehr leicht zwei Systeme mit verschiedenen Randbedingungen angeben mit:

a) K^1A^1 und K^2A^2 bzw.

b) K^1A^2 und K^2A^1

als Reaktionspartner, d.h. mit den 2 Kombinationen jeweils gegenüberliegender Substanzen im Phasendiagramm (Abb.1, Abschn. 2.5.)

Als Spezialfall sind die auf dem Rand des Phasendiagramms liegenden D_{ik}'s aufzufassen. Aus den Grundgleichungen läßt sich leicht ableiten, daß an den Rändern des Phasendiagramms unter den angenommenen Voraussetzungen alle D_{ik}'s für $i \neq k$ Null sind.

2.5. Bestimmung des Reaktionsweges bei quasiternären Systemen

Bei den in Abschn. 2.3. dargelegten theoretischen Überlegungen ist die Einheit der Konzentration auf die Molkonzentration der einzelnen Teilchen bezogen. Mit der Elektronensonde (Abschn. 5) werden jedoch Massenkonzentrationen bestimmt. Da, wie es scheint, mit Massenkonzentrationen wesentlich schwieriger bei quasiternären Systemen zu rechnen ist, ist es notwendig, die gemessenen Massenkonzentrationen auf Molkonzentrationen umzurechnen.

Für die Massenkonzentration von z.B. A^1 in der Verbindung $K^1_k\, K^2_{1-k} A^1_1\, A^2_{1-1}$ gilt:

$$C_{A^1} \equiv C_{A^1}^{K_k^1 K_{1-k}^2 A_l^1 A_{1-l}^2} = \frac{lM_3}{kM_1+(1-k)M_2+lM_3+(1-l)M_4} \qquad (26)$$

Dabei sind M_1, M_2, M_3, M_4 die Molmassen von K^1, K^2, A^1, A^2.

Für die Massenkonzentration von A^1 in der Verbindung $K^1 A^1$ erhält man analog:

$$C_{A^1}^{K^1A^1} = \frac{M_3}{M_1+M_3} \qquad (27)$$

Mit Hilfe von Gl. (27) wird Gl. (26) so normiert, daß $C_{A^1} = 1$ ist für l=1 und k=1.

Die so normierte Massenkonzentration wird mit $\widetilde{C}_{A^1}$ bezeichnet. Sie stimmt bei Vernachlässigung von Korrekturfaktoren überein mit den mit der Mikrosonde gemessenen und auf das reine K^1A^1 bezogenen relativen Intensitäten (Näh. s.Abschn. 5.1.). Für $\widetilde{C}_{A^1}$ gilt:

$$\widetilde{C}_{A^1} = \frac{l(M_1+M_3)}{kM_1+(1-k)M_2+lM_3+(1-l)M_4} \qquad (28)$$

Die Funktion $\widetilde{C}$ wird für l und k von 0 bis 1 für die 4 Teilchensorten tabelliert. Dadurch werden den Punkten des Phasendiagramms mit den Koordinaten l und k im Abstand von 0.01 speziell normierte Massenkonzentrationen der 4 Teilchen in der Verbindung $K_k^1 K_{1-k}^2 A_l^1 A_{1-l}^2$ zugeordnet.

Punkte gleicher Massenkonzentration einer Teilchensorte liegen auf einer Geraden bezüglich der Koordinaten l und k, wie man aus Gl. (28) erkennt.

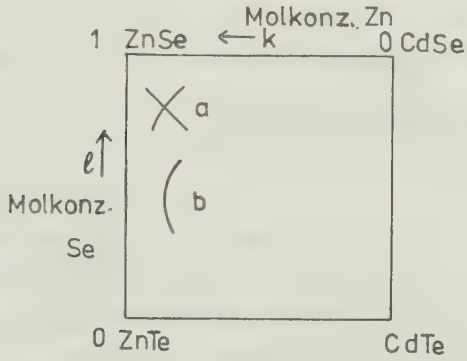


Abb.1: Phasendiagramm des quasiternären Systems:
ZnSe, CdSe, ZnTe, CdTe.
a) Teilstücke sich kreuzender Reaktionswege
b) Teilstück eines Reaktionsweges mit $\frac{dCi}{d\lambda} = 0$

Es werden nun die mit der Elektronensonde gemessenen Massenkonzentrationen (vgl. Abschn. 5.1.) eines Anions und eines Kations festgestellt und die diesen Massenkonzentrationen zugeordneten Geraden im (l,k) Koordinatensystem ermittelt. Der Schnittpunkt der Geraden gibt die auf Molkonzentration bezogene Zusammensetzung der Verbindung an. Zur Mittelung wird noch das andere Paar Anion- Kation herangezogen. Abb.1 zeigt das Schema eines

Phasendiagramms und verdeutlicht in Abschn. 2.4. und 2.5. verwendete Begriffe.

3. Vorarbeiten zur Versuchsdurchführung

3.1. Ausgangssubstanzen

Eine wichtige Voraussetzung, um bei Diffusionsversuchen reproduzierbare Verhältnisse zu bekommen und um dadurch auf spezifische Defektstrukturen schließen zu können,ist, möglichst saubere Substanzen zu verwenden. Im einzelnen werden als Ausgangssubstanzen benützt:

Zink, Cadmium, Tellur, Selen, Aluminium (alle 99.999%) der Firma Fluka, sowie Cadmiumselenid und Zinkselenid (beide suprapur) der Firma Merck. ZnTe und CdTe werden aus den Elementen hergestellt.

$$Cd + Te \longrightarrow CdTe \quad 12h \quad 600^{\circ}C$$

$$Zn + Te \longrightarrow ZnTe \quad 24h \quad 850^{\circ}C$$

Die Verbindungen ZnTe, CdTe, CdSe zeigen elementare Te bzw. Se Ausscheidungen, wie im Auflichtmikroskop+) und mit der Elektronensonde (Abschn. 5) festgestellt wurde.

+) Mikroskop Metallux, Leitz

3.2. Reinigungsverfahren

Zur Entfernung der elementaren Ausscheidungen werden die Verbindungen ZnTe, CdTe und CdSe im dynamischen Vakuum sublimiert. Dieses experimentell einfach zu handhabende Verfahren gestattet außerdem Oxidreste aus den Verbindungen zu entfernen. Besonders ZnTe zeigt nach längerem Lagern Oxidspuren. Die Sublimation wird bei etwa 900°C durchgeführt. Das Vakuum ist kleiner als 2×10^{-5} Torr. Die Abscheidungsfolge in Richtung zum kälteren Ende ist: Die Metalloxide (schwerflüchtige Komponente), das Sublimat der Verbindung, elementares Se bzw. Te (leichtflüchtige Komponente).

Die Verbindung besitzt nach dieser Sublimation die fast stöchiometrische Zusammensetzung minimalen Dampfdrucks, bei der die Gasphase die gleiche Zusammensetzung wie der Festkörper besitzt.

3.3. Züchtung von Einkristallen

3.3.1 Kristallzucht aus der Gasphase

Von den Methoden, Kristalle zu ziehen, ist die Kristallzucht aus der Gasphase bei II-VI Verbindungen von großer Bedeutung /7/. Neben der direkten Reaktion der Elemente

über die Gasphase und der Kristallzucht durch chemischen Transport lassen sich Kristalle durch Sublimation im Temperaturgradienten und durch Rekristallisation bei annähernd konstanter Temperatur ziehen. Es werden ausschließlich die beiden zuletzt genannten Methoden verwendet.

Durch Sublimation im Temperaturgradienten werden von folgenden Substanzen Kristalle hergestellt: ZnTe, ZnSe, CdSe.

a) ZnTe

Das nach Abschn. 3.2. vorbehandelte ZnTe wird unter Vakuum ($\sim 2 \times 10^{-5}$ Torr) in Quarzampullen abgeschmolzen und im Temperaturgradienten (1150-1130°C) in einem Platin-Hochtemperaturofen getempert. Die Nährsubstanz sublimiert vom heißeren Ende zum kälteren Ende. Die Quarzampulle ist zur Keimauslese am kälteren Ende verengt (Abb.2).

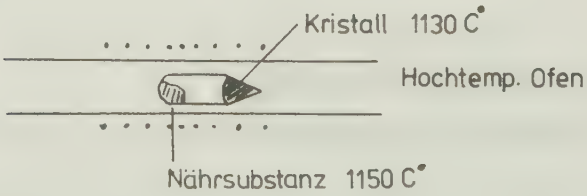


Abb.2: Kristallzucht aus der Gasphase durch Sublimation im Temperaturgradienten.

b) ZnSe

Zunächst wurde versucht, in ähnlicher Weise wie beim ZnTe ZnSe-Kristalle herzustellen. Dabei wurden verschiedene Temperaturen und Temperaturgradienten getestet, ohne daß ein nennenswerter Teil der Nährsubstanz vom heißeren zum kälteren Ende sublimierte. Die Nährsubstanz rekristallisierte, und es bildeten sich nur Kriställchen von der Größenordnung eines halben Millimeters. Durch Versuche wurde festgestellt, daß ZnSe bei den bei ZnTe angegebenen Temperaturen (1150°C) zum kälteren Ende sublimiert und dort kristallisiert, wenn es in einer Se-Atmosphäre bei 950°C etwa 12h lang vortempert wird. Etwaige Se-Reste müssen nach diesem Vortempern sauber entfernt werden, da sonst der bei 1150°C sehr hohe Se-Partialdruck zu einer Explosion der Ampulle führt.

c) CdSe

Die Sublimation des nach Abschn. 3.2. vorbehandelten CdSe wird in gleicher Weise wie die des ZnTe durchgeführt. Es werden jedoch nur kleine Substanzmengen verwendet, da bei dieser Substanz verschiedentlich von Explosionen berichtet wird /7/.

Durch Rekristallisation werden bei ZnTe bei annähernd konstanter Temperatur ($\sim$ 1150°C) Kristalle erhalten, die wie auch von Lynch et al. /8/ festgestellt wurde, von großer kristallographischer Güte sind.

3.3.2 Kristallzucht aus der Schmelze

Es ist nicht gelungen, CdTe-Kristalle brauchbarer Größe aus der Gasphase zu ziehen. Auf Grund des relativ niedrigen Schmelzpunktes (1092°C) lassen sich CdTe-Kristalle ohne größeren Aufwand durch langsames Abkühlen aus der Schmelze herstellen.

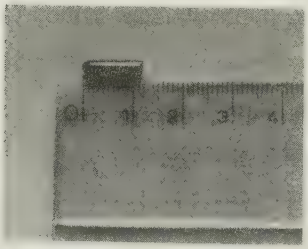


Abb.3: ZnTe Kristall (subl. im Temperaturgrad.)

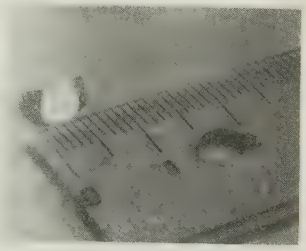


Abb.4: CdTe Kristall (gezog.a.d.Schmelze)

Erwähnt sei noch, daß elementare Te-Ausscheidungen in nicht gereinigtem ZnTe bzw. CdTe Anlaß zu Rissen in den Kristallen geben. Ferner wurde festgestellt, daß ungereinigtes CdTe, in dem sich im Gegensatz zu gereinigtem,Oxidspuren befinden, Quarzglas angreift. Bei dem verwendeten gereinigten CdTe konnte jedoch von einer Graphitierung der Innenwände der Quarzampulle abgesehen werden. Abb. 3 und 4 zeigen einen ZnTe- bzw. CdTe-Kristall.

3.4. Eigendotierung

3.4.1. Durchführung der Dotierung

Nach der Gibbs'schen Phasenregel hat ein binäres System im Gleichgewicht mit seiner Gasphase 2 Freiheitsgrade. Diese Zahl der Freiheitsgrade ist unabhängig von der Art und Zahl von Assoziations- bzw. Dissoziationsprodukten in der Gasphase und ist ebenso unabhängig von der Natur und Zahl der Eigenpunktdefekte oder der elektronischen Fehlordnung in der Verbindung. In einem binären Zweiphasensystem sind somit die Konzentrationen aller Eigendefekte bestimmt, falls 2 unabhängige intensive Parameter festgelegt sind. Das kann durch die Temperatur und den Partialdruck einer Komponente geschehen.

Von den untersuchten Substanzen liegen für CdTe Angaben über die Abweichung von der Stöchiometrie vor. Sie ist von der Größenordnung 0.01% /9/. Selbst derart geringe Abweichungen von der Stöchiometrie können Anlaß zu einer starken Änderung im Diffusionsverhalten geben, wie die später angeführten Ergebnisse zeigen.

Es werden im allgemeinen 3 Zusammensetzungen eingestellt: Die Kristalle werden an die Grenze des Existenzbereiches auf der Metallseite bzw. auf der Chalkogenseite gebracht, sowie auf die fast stöchiometrische Zusammensetzung minimalen Dampfdrucks. Die Grenze

der Existenzbereiche wird folgendermaßen erreicht: Die Kristalle werden zusammen mit einer polykristallinen Mischung ihrer Substanz mit dem Metall bzw. dem Chalkogen getempert. Über die Gasphase nehmen die zu dotierenden Kristalle im thermodynamischen Gleichgewicht ebenfalls die Zusammensetzung der Verbindung in der Mischung an.

Beispiel: Um ZnTe an die Grenze des Existenzbereiches auf der Zn-Seite zu bringen, werden die ZnTe-Kristalle in der Gasphase einer Mischung aus polykristallinen ZnTe und Zn getempert. Die Temperzeit beträgt bei 900°C etwa 24h.

3.4.2. Geschwindigkeit der inneren Gleichgewichtseinstellung

Eine für den Experimentator wichtige Frage ist: Wie lange muß ein Kristall unter einem bestimmten Partialdruck getempert werden, damit sich thermodynamisches Gleichgewicht zwischen Gasphase und Festkörper einstellt?

Bei den Änderungen der Eigendotierung handelt es sich meist um sehr geringe Änderungen der Bruttozusammensetzung. Das zu messen sind spezielle Methoden notwendig. Bei Halbleiterkristallen werden derartige Änderungen beobachtet durch Farbänderungen, gravimetrische

Messungen, Wanderung des p-n Übergangs oder Leitfähigkeitsmessungen+). Gravimetrische Messungen sind nur möglich, falls die Änderung der Zusammensetzung größer als 0.1% ist, sodaß diese Methode bei den hier untersuchten Substanzen ausfällt. Mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen wird in /10/ für CdTe ein Diffusionskoeffizient für die Geschwindigkeit der inneren Gleichgewichtseinstellung bestimmt, der bei 700°C $4 \times 10^{-6} \frac{cm^2}{sec}$ beträgt. Dieser Diffusionskoeffizient ist fast unabhängig vom Cd-Partialdruck. Bei den Extremwerten des Cd-Partialdrucks ergibt sich nur ein Unterschied um den Faktor 2. Der Selbstdiffusionskoeffizient von Cd in CdTe beträgt bei 700°C $\sim 10^{-11} \frac{cm^2}{sec.}$ Das zeigt, daß die Änderung der Eigendotierung mehr als 10^5 mal schneller erfolgt, als nach den Ergebnissen der Tracerdiffusion zu erwarten wäre.

Theoretischen Überlegungen zufolge kann sich der Diffusionskoeffizient für die Geschwindigkeit der inneren Gleichgewichtseinstellung bis um den Faktor 10^6 vom Tracerdiffusionskoeffizienten unterscheiden /10/. Qualitativ ist das folgendermaßen zu erklären: Bei gewöhnlichen Diffusionsversuchen ist die mittlere Beweglichkeit einer Teilchensorte maßgebend. Eine Änderung

---

+) Es wurde versucht, mit der Elektronensonde Abweichungen von der Stöchiometrie bei ZnTe durch Punktanalyse nachzuweisen. Diese Messungen brachten kein Ergebnis, da die Nachweisempfindlichkeit zu gering ist.

der Eigendotierung bedeutet jedoch in erster Linie eine Änderung der fehlgeordneten Teilchen, deren Beweglichkeit größer ist als die mittlere Teilchenbeweglichkeit etwa im Verhältnis Gesamtzahl der Teilchen zu der Zahl der fehlgeordneten Teilchen (vgl. /11/p.268).

3.5. Fremddotierung

In einer Meßreihe wurde bei ZnTe eine Dotierung mit Al vorgenommen.

Übliche Methoden, um II-VI Verbindungen mit Al zu dotieren, sind Eindiffusion von Al aus der Gasphase oder aus einer flüssigen (Al-Zn)-Legierung /12/. Es wurde die letztgenannte Methode gewählt.

Der ZnTe-Kristall wird in einer $Zn_{0.9}Al_{0.1}$-Legierung bei 1050°C 70h lang getempert. Vor dem Abkühlen wird die flüssige Legierung abgekippt, um Spannungen zu vermeiden, die durch die verschiedenen Ausdehnungskoeffizienten von Legierung und Kristall im Kristall entstehen könnten.

Es läßt sich mit der Elektronensonde (Abschn5) leicht feststellen, ob jeder Bereich des ZnTe mit Al dotiert ist. Die Kathodolumineszenz (grün) des reinen ZnTe ändert sich zu gelb bei Al-dotiertem ZnTe.

Zur Bestimmung der Größenordnung des aufgenommenen Al wird mit Hilfe der Elektronensonde eine

Punktanalyse durchgeführt. Es ergibt sich eine gleichmäßige Al-Konzentration von 7×10^{19} $\frac{\text{Atome Al}}{\text{cm}^3}$. Dieser Wert dürfte auch die maximale Löslichkeit von Al in ZnTe bei 1050°C angeben. Für die Löslichkeit von Al in ZnTe hat man somit 3.5×10^{-3} bei 1050°C.

4. Durchführung der Diffusionsversuche und damit zusammenhängende Probleme

4.1. Kontaktierung der Reaktionspartner

Die Kontaktierung der Reaktionspartner, bei der mindestens ein Reaktionspartner in polykristalliner Form vorliegt, wird nach Methoden durchgeführt, wie sie in /6/ beschrieben sind. Eine Hauptschwierigkeit war, Einkristalle in engen Kontakt zu bringen. Hierzu wurden verschiedene Möglichkeiten getestet. Als die beste Methode erwies sich dabei folgendes Verfahren: Die Reaktionspartner werden zu Scheiben gespalten ($\sim$ 1x2x2 mm), aufeinandergelegt und in die polykristalline Matrix einer Komponente mit einem Preßdruck von $5\,t/cm^2$ eingepreßt, sodaß eine haltbare Tablette entsteht. Z.B. wird im System ZnTe-CdTe eine polykristalline CdTe-Matrix verwendet. (Abb. 5)

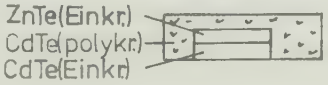


Abb. 5: Schnitt durch eine Tablette mit Einkristallen als Reaktionspartner.

Der meist verwendete Stempel hatte den Durchmesser 6 mm und Halbtablettenform. Mit dieser Anordnung ist es auch möglich, Messungen zum Einfluß der Eigendotierung auf das Diffusionsverhalten durchzuführen.

4.2. Reaktionsdurchführung

Die einzelnen Tabletten werden zum Tempern in evakuierte Glas- bzw. Quarzampullen gegeben. Die Temperzeiten waren nie kleiner als eine Stunde, um Aufheizfehler gering zu halten. In Systemen mit niedrigen Diffusionskoeffizienten (metalldotiertes System ZnTe-ZnSe) wurden Temperzeiten bis zu 120h verwendet.

Nach der Reaktion werden die Proben wegen ihrer geringen mechanischen Stabilität in Kunstharz eingebettet und für die Messungen mit der Elektronensonde folgendermaßen präpariert:

Die Proben werden senkrecht zur Diffusionszone zunächst mit Schmirgelpapier, sodann mit Borcarbid (1μ) grob angeschliffen und mit Diamantschleifpaste (1μ - 0.25μ) feingeschliffen und poliert. Vollkommen plane Oberflächen sind für Messungen mit der Elektronensonde notwendig. Die Güte des Schliffbildes wird mit dem Auflichtmikroskop bei 500-facher Vergrößerung verfolgt.

4.3. Reaktionen zur Messung des Einflusses der Eigendotierung auf das Diffusionsverhalten bei quasibinären Systemen

Bei den Interdiffusionsversuchen befinden sich jeweils 2 feste Phasen M_1X_1, M_2X_1 bzw. M_1X_1, M_1X_2 mit insgesamt 3 Komponenten in einer evakuierten Quarzampulle. Wendet man auf dieses System die Gibbs'sche Phasenregel

$$F = C + 2 - P$$

F = Zahl der Freiheitsgrade
C = Zahl der Komponenten
P = Zahl der Phasen

an, so erhält man für die Zahl der Freiheitsgrade F = 2. Bei fest vorgegebener Temperatur reduziert sich F auf 1. Wird nun der Partialdruck einer Komponente vorgegeben, ist das System bestimmt.

Falls die Verbindungen M_1X_1 und M_2X_1 nur in 2 gasförmige Bestandteile dissoziieren z.B. $MX \rightleftharpoons M + \frac{1}{2} X_2$, läßt sich leicht eine quantitative Relation für die Partialdrücke angeben. Im System ZnTe-CdTe gilt:

$$\text{Cd Te (s)} \rightleftharpoons \text{Cd (g)} + \tfrac{1}{2}\ \text{Te}_2\ \text{(g)}$$

$$\text{Zn Te (s)} \rightleftharpoons \text{Zn (g)} + \tfrac{1}{2}\ \text{Te}_2\ \text{(g)}$$

Mit der Annahme, daß die Aktivität von CdTe in festem CdTe 1 ist und die Aktivität der gasförmigen Bestandteile gleich ist den Partialdrücken dieser Komponenten, gilt:

$$p_{Zn}\, p_{Te_2}^{1/2} = K_1$$

$$p_{Cd}\, p_{Te_2}^{1/2} = K_2$$

$$\frac{p_{Zn}}{p_{Cd}} = \frac{K_1}{K_2} = const.$$

Das System ist also eindeutig bestimmt, falls der Te-Partialdruck vorgegeben ist; es ist jedoch ebenso eindeutig z.B. der Cd-Partialdruck bestimmt, falls man den Zn-Partialdruck vorgibt. Insbesondere sind Kombinationen wie CdTe auf der Te-Seite des Existenzbereiches und ZnTe auf der Zn-Seite des Existenzbereiches nicht möglich.

Bei CdSe und ZnSe ist es schwieriger, quantitative Relationen anzugeben, da hier gilt /13/:

$$CdSe(s) \rightleftharpoons Cd(g) + \sum \frac{a_n}{n} Se_n \,,$$

wobei $a_n = \frac{p_{Se_n}}{p_{Se(tot.)}}$ und n = 2,4,6,8 die wesentlichen Polymeren von Se sind.

5. Messungen mit der Elektronenmikrosonde

Die Elektronenmikrosonde erlaubt die quantitative Analyse aller Elemente, deren Atomgewicht größer als 4 ist, in einer Probe von 1 oder mehreren Mikrons Durchmesser mit Hilfe des Spektrums charakteristischer Röntgenstrahlen, die von den Elementen der Probe unter Beschuß von stark gebündelten Elektronen (Elektronenstrahldurchmesser bis 1μ) ausgesandt werden.

Abb. 6 zeigt den stark vereinfachten, schematischen Aufbau einer Elektronensonde.

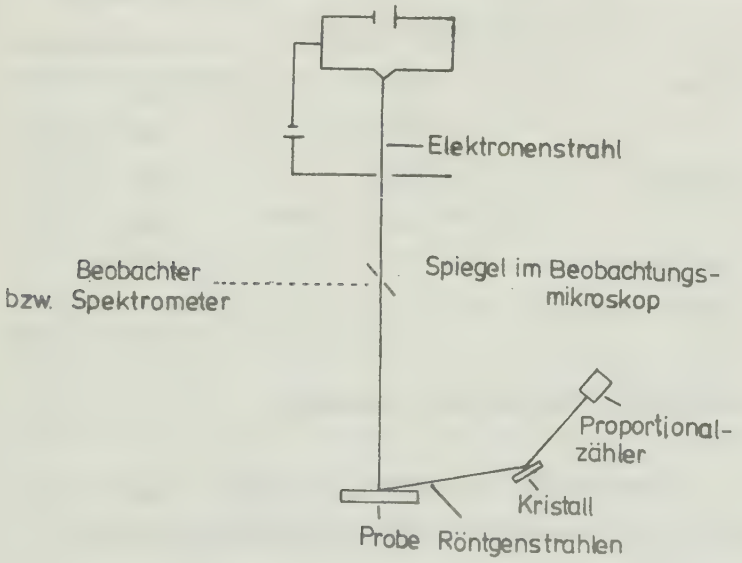


Abb. 6: Schematischer Aufbau der Elektronensonde +)

+) JXA-3A Jeol

Die Sonde wird mit Ausnahme der Kathodolumineszenzmessungen, bei denen die Registrierdaten speziell aufgeführt sind, mit folgenden Registrierdaten betrieben:

Anregungsspannung : 25 KV

Probenstrom: $\sim 10^{-7}$ A

Für die einzelnen Linien der untersuchten Substanzen werden folgende Spektrometer-Kristalle verwendet (Tab. 1):

Tab. 1: Verwendete Spektrometer - Kristalle

Spektrometerkristall	Element	Linie 1. Ordnung
LiF	Zn	Kα
	Se	Kα
Quarz	Cd	Lα
	Te	Lα
Glimmer	Al	Kα

5.1. Quantitative Konzentrationsmessungen

In 1. Näherung ist der Gewichtsanteil von Element A in der Legierung gegeben durch das Verhältnis der Intensität der charakteristischen Strahlung von A in der Legierung zur Intensität der Strahlung des reinen

Elements.

Nach theoretischen Überlegungen können dabei 3 Korrekturfaktoren eine Rolle spielen. Es gilt /14/:

$$\left(J/J_o\right)_A = C_A \cdot F_1 \cdot F_2 \cdot F_3 \qquad (29)$$

Dabei ist : J_A = gemessene Intensität von A in der Probe

J_{oA} = gemessene Intensität des reinen A

C_A = Gewichtsanteil von Element A in der Probe

F_1 = Atomnummernkorrektur

F_2 = Absorptionskorrektur

F_3 = Sekundär - Fluoreszenzkorrektur

Für eine theoretische Berechnung der Faktoren F_1, F_2, F_3 fehlen bei den hier untersuchten Substanzen z.T.notwendige Konstanten. Den Versuchsbedingungen entspricht die hier bei den quasibinären Systemen angewendete Kalibrierungsmethode. Es werden Mischkristalle bekannter Zusammensetzung hergestellt und die gemessenen Intensitätsverhältnisse mit der tatsächlichen Zusammensetzung verglichen. Bei der Mischkristallherstellung ist darauf zu achten, daß die Ausgangssubstanzen frei von Ausscheidungen sind und daß eine homogene Mischung erreicht wird. In Abb. 7 sind derartige Kalibrierungsmessungen angegeben.

Abb. 7: Vergleich der gemessenen relativen Intensitäten J mit den tatsächlichen Zusammensetzungen in den Systemen ZnTe-CdTe (a), CdSe-CdTe (b), ZnSe-ZnTe (c).

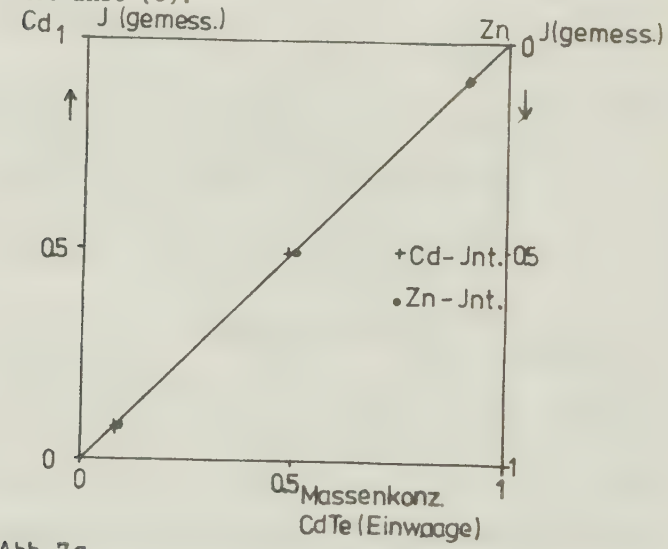


Abb. 7a

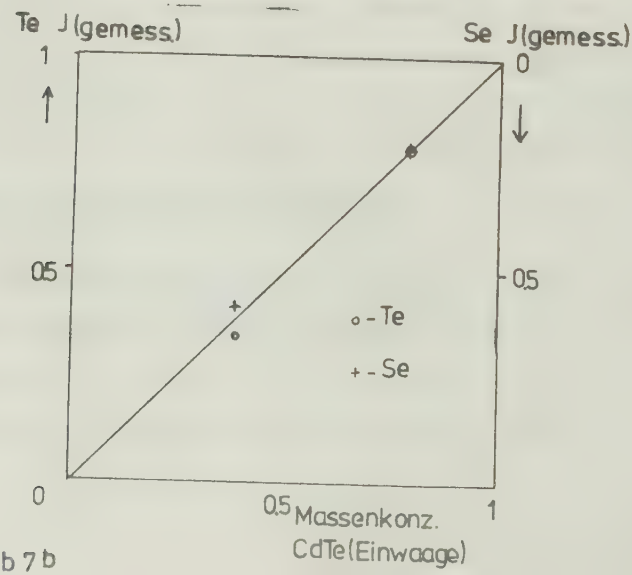


Abb 7b

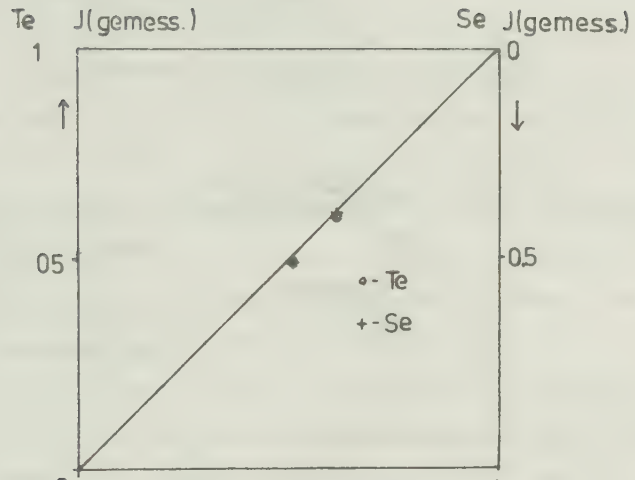


Abb. 7c

Aus den Abb. 7 ist ersichtlich, daß man bei den untersuchten Substanzen von einer Korrektur der gemessenen Intensitätsverhältnisse absehen kann. Die Abweichung im System CdSe - CdTe ist noch sehr gering und wirkt sich auf die Konzentrationskurven von Se und Te entgegengesetzt aus, sodaß sich Abweichungen der gemessenen Intensitäten vom Gewichtsanteil durch Verwendung der Konzentrationskurven von Se und Te herausmitteln.

Bei den quasiternären Systemen wird für die speziell normierte Massenkonzentration $\tilde{C}_{A^1}$ von A^1 in der Verbindung $K^1_k\ K^2_{1-k}\ A^1_1\ A^2_{1-1}$ gesetzt(vgl.Gl. (28), Abschn. 2.5.):

$$\tilde{C}_{A^1} = \frac{J_{A^1}^{K_k^1 K_{1-k}^2 A_l^1 A_{1-l}^2}}{J_{A^1}^{K^1 A^1}} \tag{30}$$

Dabei ist:

$J_{A^1}^{K_k^1 K_{1-k}^2 A_l^1 A_{1-l}^2}$ =Intensität von A^1 in der Verbindung $K_k^1 K_{1-k}^2 A_1^1 A_{1-1}^2$

$J_{A^1}^{K^1 A^1}$ =Intensität von A^1 in der Verbindung $K^1 A^1$

Nach Gl. (29) hat man nämlich:

$$C_{A^1}^{K^1 A^1} = f \frac{J_{A^1}^{K^1 A^1}}{J_{A^1}^{A^1}} \tag{31}$$

Dabei ist f ein Proportionalitätsfaktor, der F_1, F_2 und F_3 der Gl. (29) enthält.

Analog wird gesetzt:

$$C_{A^1} = C_{A^1}^{K_k^1 K_{1-k}^2 A_l^1 A_{1-l}^2} = f \frac{J_{A^1}^{K_k^1 K_{1-k}^2 A_l^1 A_{1-l}^2}}{J_{A^1}^{A^1}} \tag{32}$$

Die wesentliche Annahme dabei ist, daß sich der Faktor f im gesamten Phasendiagramm nicht ändert (f muß nicht 1 sein). Diese Annahme ist durch die Kalibrierungsmessungen in den quasibinären Systemen - das sind die Ränder des Phasendiagramms - gerechtfertigt. Gl.(32):Gl.(31) ergibt Gl.(30).

5.2. Messung der Kathodolumineszenz

Die Substanzen ZnTe und ZnSe zeigen grüne bzw. blaue Kathodolumineszenz. Diese Kathodolumineszenz wird untersucht. Dabei spielte auch die Frage eine Rolle, wie sich Kathodolumineszenz als analytisches Hilfsmittel eignet.

Das durch das optische Mikroskop austretende Lumineszenzlicht wird mit dem Spektrometer eines Zeiss-Spektralapparates (PMQ II) vermessen (s.Abb.6).

Es werden jeweils Kristallflächen untersucht, die kurz vor dem Versuch gespalten werden, um Verfälschungen durch eventuell entstandene Oberflächenoxide nach Möglichkeit zu vermeiden. (Die Eindringtiefe der Elektronen liegt bei den verwendeten Anregungsspannungen in der Größenordnung einiger Mikrons.)

Bei den Messungen traten nun folgende Schwierigkeiten auf:

Bei stehender Probe nimmt die Intensität der Lumineszenz mit der Zeit ab. Die Probe wird an der Stelle, an der der Elektronenstrahl auftrifft, mit einer Kohleschicht bedampft, da immer in dem hochevakuierten elektronenoptischen System der Sonde Reste vom Pumpenöl der Öldiffusionspumpe vorhanden sind, welches vom Elektronenstrahl gecrackt wird. Die Abnahme der Intensität ist, wie in Abb. 8 dargestellt, bei größeren Strahl-

durchmesser des Elektronenstrahls geringer als bei feinerer Fokussierung. Um konstante Intensitäten zu erhalten, wird die Probe mit 20 μ/Min bewegt.

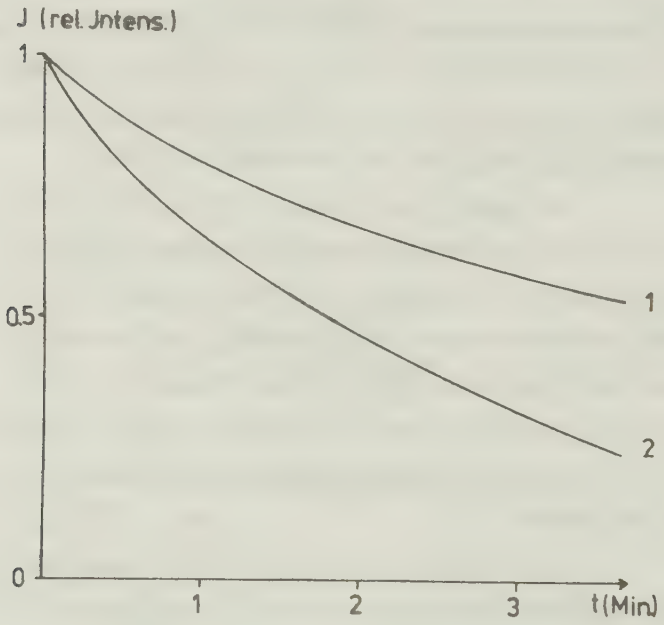


Abb. 8: Abnahme der Intensität der Kathodolumineszenz mit der Zeit t bei verschiedenen Elektronenstrahldurchmessern: 1 $\triangleq$ 60 μ, 2 $\triangleq$ 20 μ .
Sonstige Parameter: J = 0.6 x 10^{-6} A, 25 KV,
Substanz ZnSe, λ = 466 (1), λ = 469 (2) .

Ferner wurde festgestellt, daß die Energie des Lumineszenzlichtes unter sonst konstanten Bedingungen mit abnehmendem Durchmesser des auf die Probe auftreffenden Elektronenstrahls abnimmt. Berechnet man den Strom pro cm^2 bei den bei Konzentrationsmessungen üblichen Elektronenstrahldurchmesser von 1μ, so erhält man bei $I = 10^{-7}$ A :

$$\frac{\text{Strom}}{\text{Fläche}} \sim 13 \frac{A}{cm^2}$$

Bei diesen Stromstärken tritt natürlich eine merkliche lokale Erhitzung der Probe auf, welche einen maßgeblichen Einfluß auf die Verschiebung der Energie des Lumineszenzlichtes haben dürfte.

Diese beiden Effekte komplizieren die Verwendung der Kathodolumineszenz als analytisches Hilfsmittel. Sie könnten jedoch möglicherweise durch Einbau von Kühlfallen in ihrer Wirkung reduziert werden.

Bei den Messungen wird mit stark defokussiertem Elektronenstrahl gearbeitet.

Die Tab. 2 zeigt die bei ZnTe und ZnSe erhaltenen Ergebnisse unter Angabe der notwendigen Parameter. Es sei noch die Vorbehandlung der verwendeten Kristalle aufgeführt. ZnTe wird im dynamischen Vakuum sublimiert, die Kristalle werden durch Sublimation im Temperaturgradienten hergestellt; ZnSe wird in Se bei 950° getempert, die Kristalle sind wiederum durch Sublimation im Temperaturgradienten hergestellt.

Tab.2: Energie der Lumineszenz der reinen Substanzen ZnTe und ZnSe in Abhängigkeit der Parameter: Anregungsspannung (KV), Probenstrom I (A), Strahldurchmesser d (μ).

ZnSe				
K V	35	35	35	35
I (A)	0.6×10^{-6}	0.6×10^{-6}	0.6×10^{-6}	0.6×10^{-6}
d (μ)	20	60	20	60
λmax.	470 ± 1	466 ± 1	469 ± 1	466 ± 1
e.V.	2.63	2.66	2.64	2.66

ZnTe						
K V	45	45	35	35	25	25
I (A)	0.6×10^{-6}	0.6×10^{-6}	0.6×10^{-6}	0.6×10^{-6}	0.6×10^{-6}	0.6×10^{-6}
d (μ)	20	60	20	60	20	60
λmax.	560 ± 1	556 ± 1	559 ± 1	555 ± 1	556 ± 1	552.5 ± 1
e.V.	2.21	2.22	2.21	2.23	2.22	2.24

Ein Vergleich mit den Bandbreiten dieser Substanzen zeigt, daß es sich bei dieser Lumineszenz um Elektronenübergänge vom Leitungsband ins Valenzband

handelt+). So wird z.B. in /16/ der durch Lumineszenzmessungen ermittelte Bandabstand für ZnSe zu 2.66 e.V. angegeben, wobei jedoch nicht angegeben wurde, wie diese Lumineszenz erregt wurde. Dieser Wert stimmt überein mit dem hier für große Strahldurchmesser erhaltenen Wert der Tab. 2.

Bei ZnSe liegt der Temperaturkoeffizient der Bandbreite vor /17/. Danach bedeutete eine Änderung der Bandbreite um 0.03 e.V.,wie sie bei Fokussierung auf 20 μ beobachtet wird,eine Aufheizung um 40°C.

Für die durch Kathodolumineszenz bestimmten Bandbreiten bei Zimmertemperatur sind somit die sichersten Werte:

Bandbreite : ZnTe = 2.24 e.V.
ZnSe = 2.66 e.v.

6. Mischkristallbildung im System ZnTe - CdTe

Die II-VI Verbindungen CdTe und ZnTe sind im festen Zustand vollständig mischbar und zeigen die kubische Zinkblende - Struktur /18/. Es sind deshalb einphasige Mischkristalle zu erwarten. Das Diffusionsverhalten bei der Bildung von Mischkristallen wird nun

---

+) Der gleiche Effekt wurde bei CdS festgestellt /15/.

durch Änderung verschiedener Parameter untersucht: In Abhängigkeit von der Konzentration und der Temperatur, in Abhängigkeit davon, ob die Reaktionspartner Einkristalle oder polykristalline Preßlinge sind, in Abhängigkeit von der Eigen- und Fremddotierung. Schließlich wird ein Vergleich durchgeführt zwischen Mischkristallbildung durch Festkörperreaktion und Mischkristallbildung durch Eindiffusion von Zn aus der Gasphase in CdTe - Einkristalle.

6.1. Mischkristallbildung in Abhängigkeit von der Temperatur und der Konzentration bei Einkristallen aus Ausgangssubstanzen der Reaktionspartner

6.1.1. Ergebnisse

Die für die Diffusionsversuche verwendeten Kristalle besitzen die Zusammensetzung minimalen Dampfdrucks, gegeben durch die Sublimation im dynamischen Vakuum. Der Temperaturbereich der Messungen erstreckt sich von 700°C bis über 1000°C.

Abb. 9 zeigt die Konzentrationsprofile für Zn und Cd bei 700°C. Die Profile sind stark asymmetrisch, was eine starke Änderung des Diffusionskoeffizienten mit der Konzentration ergibt (Abb. 10).

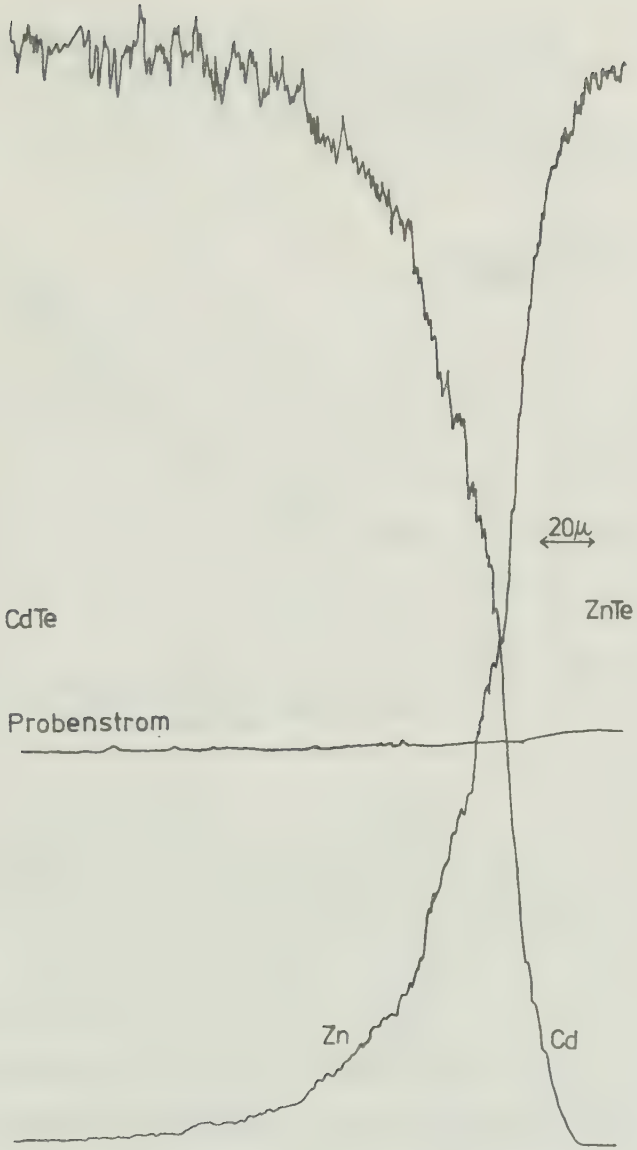
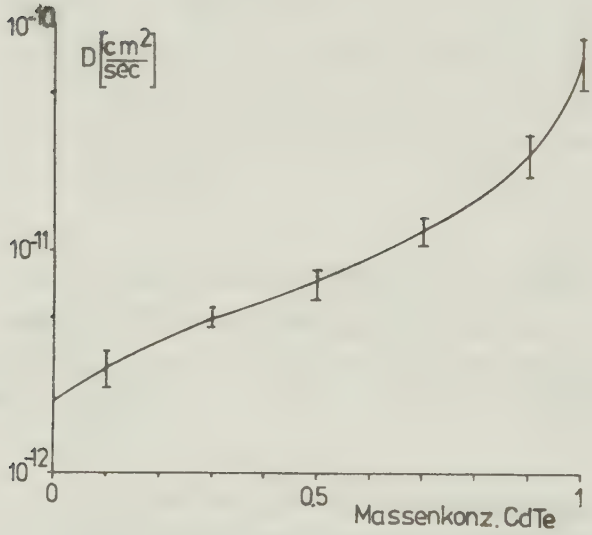


Abb. 9: Reaktionsprofile in Massenkonz. im System ZnTe-CdTe, T = 700°C, Temperzeit 84 3/4 h, stöchiom. Zusammensetzung.

Abb. 10: Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten im System ZnTe-CdTe bei T = 700°C (Weitere Daten Abb.9)



In Tabelle 3 ist die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten bei verschiedenen Temperaturen aufgeführt. Die Fehlerangaben beziehen sich auf die Streuung der Meßwerte bei verschiedenen Messungen.

Aus Tabelle 3 und aus Abb. 10 ist ersichtlich, daß in der Mischphase (Zn,Cd) Te der Diffusionskoeffizient für die Interdiffusion von Cd und Zn mit steigendem CdTe-Gehalt zunimmt.

Tab. 3: Diffusionskoeffizient im System ZnTe-CdTe in Abhängigkeit von der Temperatur und der Massenkonzentration von CdTe, Reaktionspartner: Einkristalle der stöchiom. Zusammensetzung.

Temp.	Massenkonz. CdTe							D $\frac{cm^2}{sec.}$
°C	0	0.1	0.3	0.5	0.7	0.9	1	
700	2±0.6	3±0.5	5±0.5	7.5±1	12±2	26±4	75±15	x 10^{-12}
800	3.6±1.5	4.7±1	6.5±1.5	8.5±1.5	11±2	22±5	40±10	x 10^{-11}
900	7.5±2.5	13.5±3	26±5	39±5	51±9	90±20	220±60	x 10^{-11}
910	1.8±0.5	2.3±0.6	4±1	8±1.5	12±3	22±6	30±8	x 10^{-10}
950	5.3±2	5.8±1.5	8.6±1.5	12.5±1.5	19±4	30±8	70±20	x 10^{-10}
995	1.5±0.5	1.8±0.4	2.6±0.4	3±0.6	5.5±1	9.8±1.8	10±2	x 10^{-9}
1010	1.2±0.3	1.55±0.2	2.5±0.3	4.2±0.3	6.8±0.6	11±2	14±4	x 10^{-9}

Die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten läßt sich, nimmt man Randkonzentrationen aus, recht gut mit einem Exponentialgesetz darstellen.Z.B:

$$D(c) = 4.75 \times 10^{-10} \, e^{2c} \; \frac{cm^2}{sec.}$$

c = Massenkonz. CdTe

T = 950°C

für $0.1 < c < 0.9$

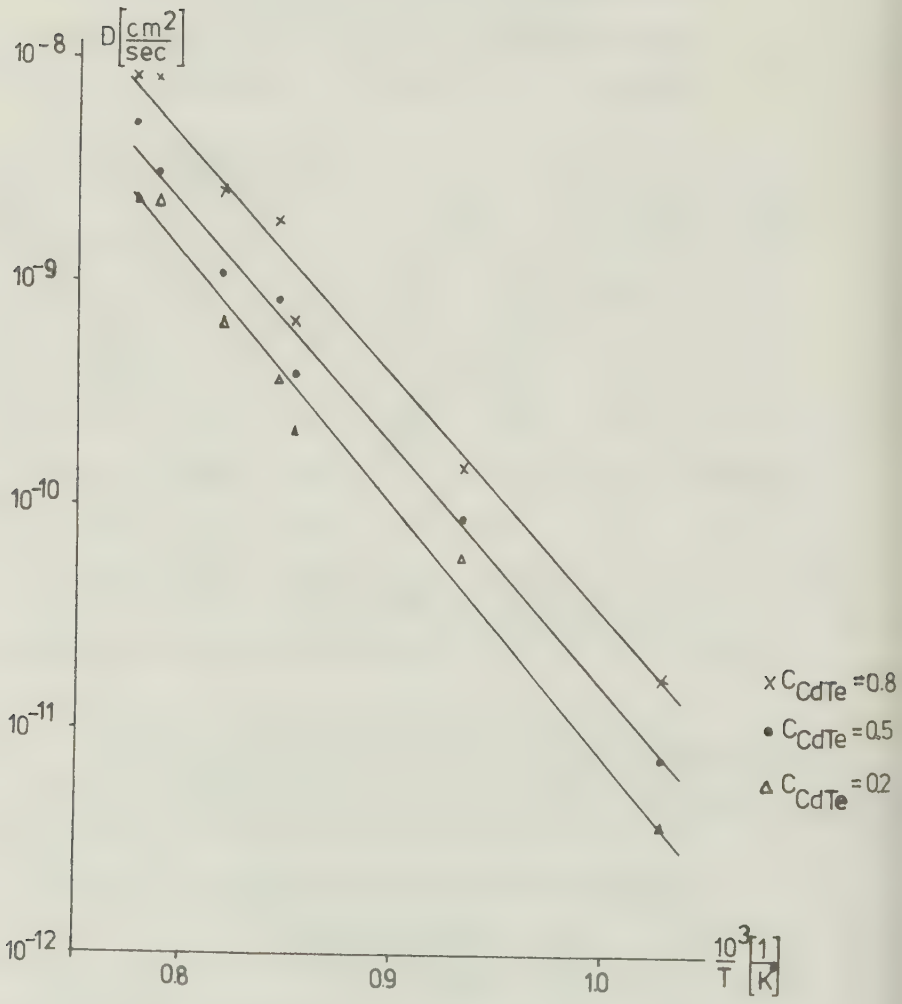


Abb. 11: Die Änderung des Diffusionskoeffizienten mit der Temperatur im System ZnTe - CdTe bei verschiedenen CdTe - Massenkonzentrationen, Reaktionspartner: Einkristalle der stöchiom. Zusammensetzung.

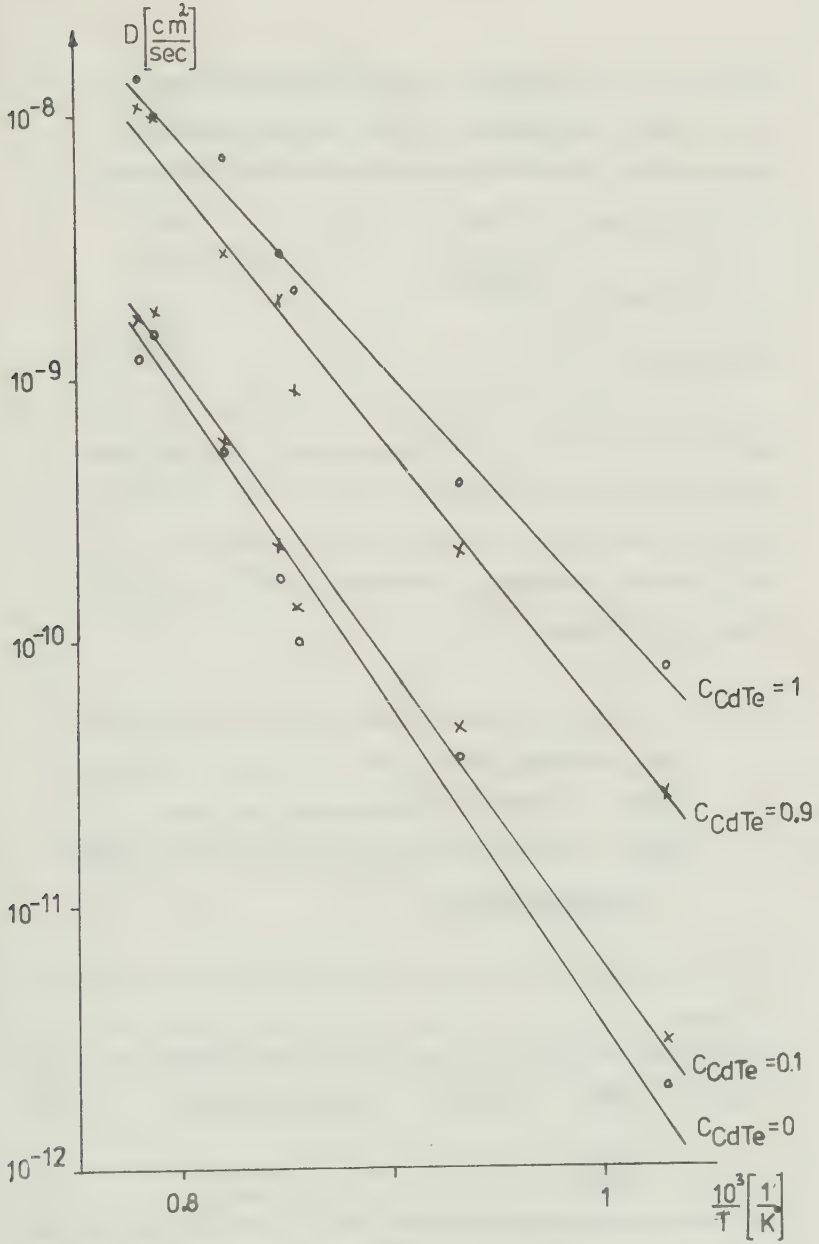


Abb. 12: Die Änderung des Diffusionskoeffizienten mit der Temperatur im System ZnTe - CdTe bei verschiedenen CdTe - Massenkonzentrationen, Reaktionspartner: Einkristalle der stöchiom. Zusammensetzung.

Aus den Diffusionskoeffizienten, gemessen bei verschiedenen Temperaturen, werden die Aktivierungsenergien der Diffusion bei den einzelnen Konzentrationen nach der Gleichung

$$D = D_o \, e^{-\frac{\Delta H}{RT}}$$

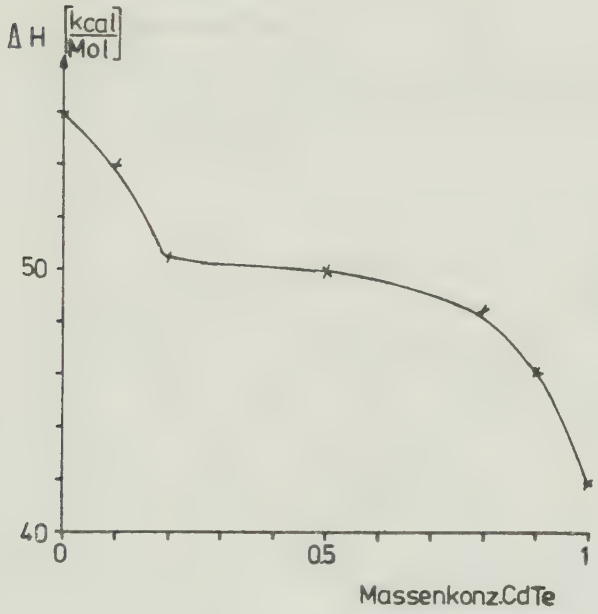
bestimmt (Abb. 11, 12).

In Tab. 4 sind die Aktivierungsenergien ΔH sowie die Werte von Do in Abhängigkeit von der CdTe-Massenkonzentration angegeben. Abb. 13 zeigt ΔH in Abhängigkeit von der CdTe-Massenkonzentration. Die Aktivierungsenergie nimmt mit zunehmenden CdTe-Gehalt der Mischphase ab.

Tab. 4: Aktivierungsenergie ΔH der Diffusion sowie Do im System ZnTe - CdTe im Temperaturbereich 700°C - 1000°C in Abhängigkeit von der CdTe - Massenkonzentration, Reaktionspartner: Einkristalle.

C_{CdTe}		0	0,1	0,3	0,5	0,7	0,9	1
ΔH	$\frac{kcal}{Mol}$	55,8	54	51,8	$50 \pm 1,5$	48,4	46	42
Do	$\frac{cm^2}{sec.}$	2,7	2,8	1,4	$1\ ^{+1,5}_{-0,5}$	1,1	0,5	0,2

Abb. 13 Aktivierungsenergie der Diffusion im System ZnTe - CdTe in Abhängigkeit von der CdTe - Massenkonzentration im Temperaturbereich 700° - 1010° C, Reaktionspartner: Einkristalle.



6.1.2 Deutung der Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten durch Erweiterung der Zener'schen Theorie auf quasibinäre Systeme.

Der Diffusionskoeffizient nimmt mit zunehmendem Schmelzpunkt der Mischphase ab. Trägt man ln D(c) gegen T_l/T auf, wobei T_l der Liquiduskurve des quasibinären Systems entspricht, so erhält man eine Gerade (Abb. 14).

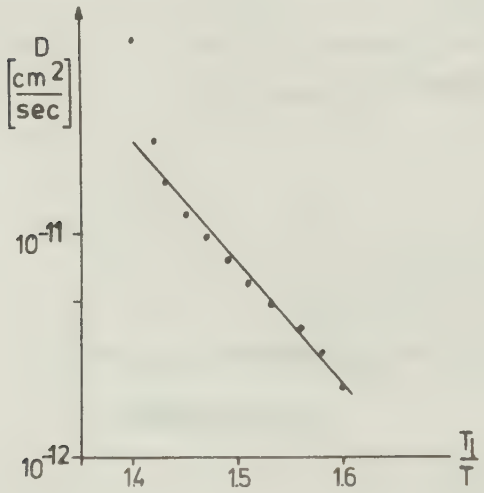


Abb. 14: Diffusionskoeffizient D bei 700°C im System ZnTe-CdTe als Funktion von T_l/T

Die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten läßt sich somit darstellen in der Form:

$$D \sim e^{-T_e/T\,b}$$

$T_e = T_l(c)$ (Liquiduskurve) (33)

T = Reaktionstemperatur

b = Konstante

Mit Hilfe der Zener'schen Theorie /11/ läßt sich unter bestimmten Voraussetzungen für D eine Gleichung der Form (33) herleiten, wenn man diese Theorie auf binäre Systeme erweitert.

Messungen von Aktivitätskoeffizienten liegen nicht vor im System ZnTe - CdTe. Die Annahme idealen Verhaltens dürfte jedoch dem realen Verhalten ziemlich nahe kommen. In /18/ werden nämlich Solidus und Liquiduskurven berechnet und mit experimentell gemessenen Daten verglichen. Die Annahme idealen Verhaltens für diese Berechnung liefert Ergebnisse, die innerhalb der Fehlergrenzen mit den experimentellen Werten übereinstimmen.

Es wird ferner angenommen, daß $J_{Cd} = - J_{Zn}$, d.h. ein Kirkendall-Effekt wird ausgeschlossen (Löcher bzw. Wulstbildung wurde nicht festgestellt.) Das Teilchen mit der kleineren Beweglichkeit bestimmt sodann die Geschwindigkeit der Diffusion.

Für den Diffusionskoeffizienten gilt:

$$D = f a^2 \nu e^{\Delta S/k} e^{-\Delta H/kT} \qquad (34)$$

Dabei ist:

f = Korrelationsfaktor
a = Sprungsdistanz
ΔS = Aktivierungsentropie
ΔH = Aktivierungsenergie
ν = Frequenzfaktor

Eine grobe Abschätzung zeigt, daß der Faktor $a^2 \nu$ sich über den Mischbereich kaum ändert. Die Diffusion bei der Bildung von Mischkristallen ist korreliert. Eine mögliche Änderung von f wird jedoch außer Acht gelassen.

ΔH läßt sich experimentell bestimmen. Für ΔS wird nun bei Zener für Metalle folgender Ausdruck für Zwischengitterdiffusion+) hergeleitet:

$$\Delta S/k = \beta \, \Delta H/kTm \,, \qquad (35)$$

wobei ß ein für viele Metalle konstanter Faktor mit einem mittleren Wert von 0.3 ist. Tm ist die Schmelztemperatur.

+) Bei Leerstellendiffusion ändert sich dieser Ausdruck nur unwesentlich.

Für genauere Aussagen über den Faktor ß bei der Anwendung auf Mischsysteme wäre die Kenntnis der Änderung des Elastizitätsmoduls mit der Zusammensetzung erforderlich. Diesbezügliche Angaben liegen nicht vor.

Für D erhält man mit (35):

$$D \sim e^{\Delta H(\beta T - T_m)/kT_mT} \tag{36}$$

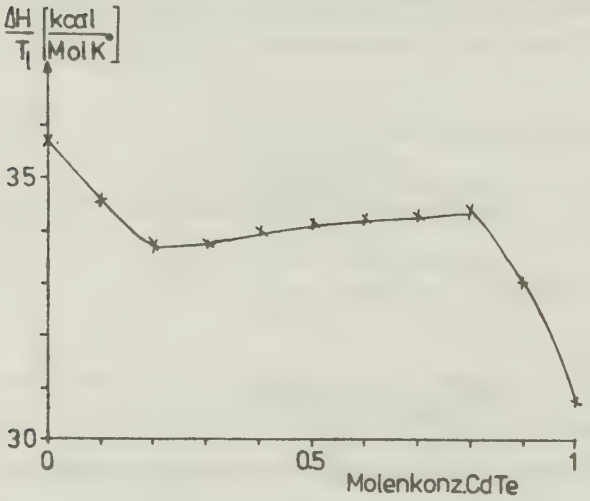
Nun gilt für Metalle folgende Regel:

$$\Delta H/T_m \approx 36 \ \frac{k\ cal}{Mol\ K}$$

Diese Regel läßt sich physikalisch einfach qualitativ deuten. Beim Schmelzen werden die festen Bindungen im Kristallgitter aufgebrochen. Bei der Diffusion ist in ähnlicher Weise die Überwindung von elastischen Kräften notwendig. Man kann Diffusion als lokalen Schmelzprozess auffassen, der umso mehr Energie erfordert, je höher der Schmelzpunkt der Verbindung ist.

Trägt man die gemessenen Werte von $\Delta H/T_l$ gegen die CdTe - Molkonzentration auf, so ist $\Delta H/T_l$ im Bereich 0.15-0.85 Molkonz. CdTe etwa konstant und gleich 34 $\frac{k\ cal}{Mol\ K}$ (Abb. 15).

Abb. 15: Verhältnis $\frac{\Delta H}{T_l}$ im System ZnTe-CdTe
in Abhängigkeit von der CdTe-Massenkonzentration



Setzt man für $T_m = T_l$, so wird aus Gl.(36)

$$D \sim e^{-T_l/T} b$$

eine Gleichung der gewünschten Form.

Nimmt man T_l angenähert als linear von der Konzentration abhängig an, was für viele quasibinäre Systeme zutrifft /18/, so bekommt man eine exponentielle Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Konzentration. Auf Grund des exponentiellen Charakters von Gl. (36) erhält man auch unter allgemeineren Voraussetzungen Diffusionskoeffizienten, die angenähert exponentiell von der Konzentration abhängen.

Schließlich sei noch ein Vergleich des Wertes von Do nach der Zener'schen Theorie und dem gemessenen Wert durchgeführt.

Für Do gilt nach Zener:

$$D_o = f a^2 \nu e^{\Delta S/k}$$

Setzt man $f = 1$, $a = 4.41$ Å, $\nu = 10^{13}$ sec^{-1}, $\beta = 0.3$, $\Delta H/T_1 = 34$ $\frac{k\ cal}{Mol^oK}$, so ergibt sich:

$$Do\ (0.5) = 3.5\ \frac{cm^2}{sec.}$$

Der experimentelle Wert für $c = 0.5$ beträgt $Do \approx 1$ $\frac{cm^2}{sec}$, was angesichts des großen Bereichs, den Do überstreichen kann, eine gute Übereinstimmung darstellt.

6.2. Mischkristallbildung mit polykristallinen Reaktionspartnern

Die Substanzen besitzen die Zusammensetzung minimalen Dampfdrucks. Es werden 3 mögliche Kombinationen zur Reaktion gebracht:

ZnTe (polykrist.) - CdTe (polykrist.)
ZnTe (polykrist.) - CdTe (Einkristall)
ZnTe (Einkristall)- CdTe (polykrist.)

6.2.1 Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten

Bei den Untersuchungen zeigte sich, daß Korngrenzendiffusion im gesamten Temperaturbereich eine Rolle spielt. Die Temperaturabhängigkeit der Diffusion wird im Bereich 700 - 850°C bei dem System ZnTe (polykrist.) - CdTe (polykrist.) gemessen. Bei diesem System hängt das gemessene Konzentrationsprofil dann sehr stark vom Meßort ab, wenn die Breite des Diffusionsprofils in der Größenordnung der polykristallinen Körner liegt. Um einheitliche Profile zu bekommen, werden deshalb die Temperzeiten bei verschiedenen Temperaturen so bemessen, daß die Diffusionsprofile breit gegenüber den Korngrößen sind. Die Korngrößen liegen in der Größenordnung 10 - 30μ, die Diffusionsprofile betragen etwa 250μ. Die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten bei verschiedenen Temperaturen ist in Tab. 5 aufgeführt.

Aus den Diffusionskoeffizienten werden die Aktivierungsenergien sowie die Werte von Do bestimmt (Abb. 16, Tab. 6).

Tab. 5: Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten im System ZnTe-CdTe in Abhängigkeit von der Temperatur und der Massenkonzentration des CdTe, Reaktionspartner: polykrist. Preßlinge der stöchiometrischen Zusammensetzung.

Temp.	Massenkonz. CdTe							D $\frac{cm^2}{sec.}$
°C	0	0.1	0.3	0.5	0.7	0.9	1	
700	6.5±2	1.7±0.4	1.0±0.3	1±0.2	1±0.4	2.2±0.8	4.5±2	x 10^{-10}
780	16±6	5.5±1.5	4±1	4±0.5	4±0.8	8±2	16±6	x 10^{-9}
850	60±20	14±3	8±1	8±1	9±1.5	24±10	55±20	x 10^{-9}

Tab. 6: Aktivierungsenergie ΔH der Diffusion und Do im System ZnTe - CdTe im Temperaturbereich 700 - 850°C in Abhängigkeit von der CdTe-Massenkonzentration, Reaktionspartner: polykrist. Preßlinge.

	C_{CdTe}	0	0.5	1
ΔH	$\frac{kcal}{Mol}$	34	32 ± 1.5	36
Do	$\frac{cm^2}{sec.}$	1x10^{-2}	$1 \begin{smallmatrix}+2\\-0.3\end{smallmatrix}$ x10^{-3}	4 x 10^{-2}

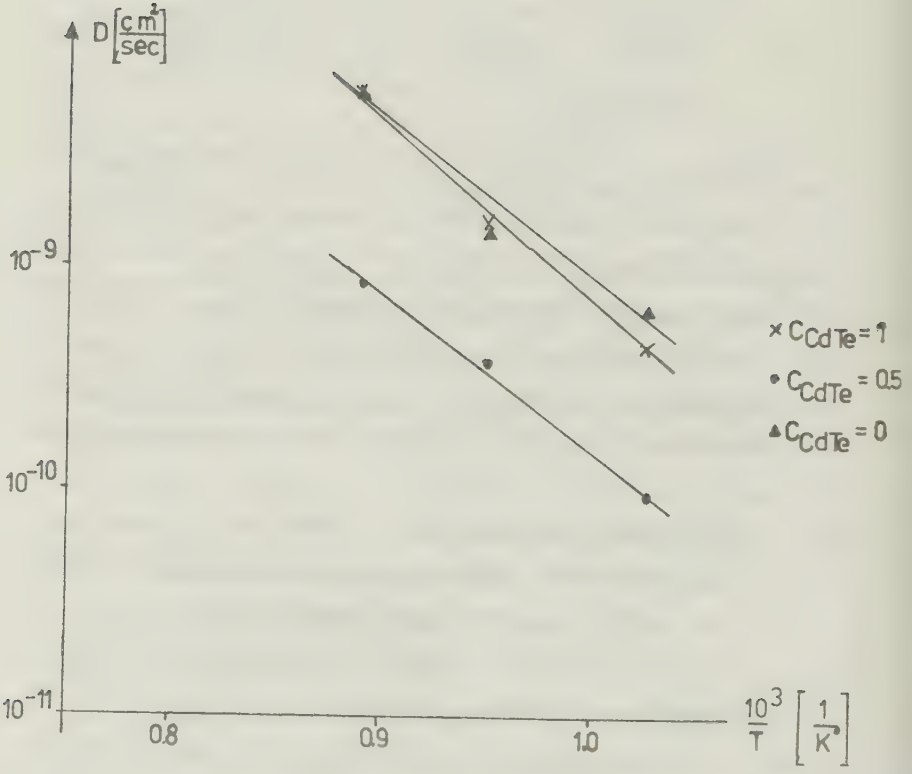
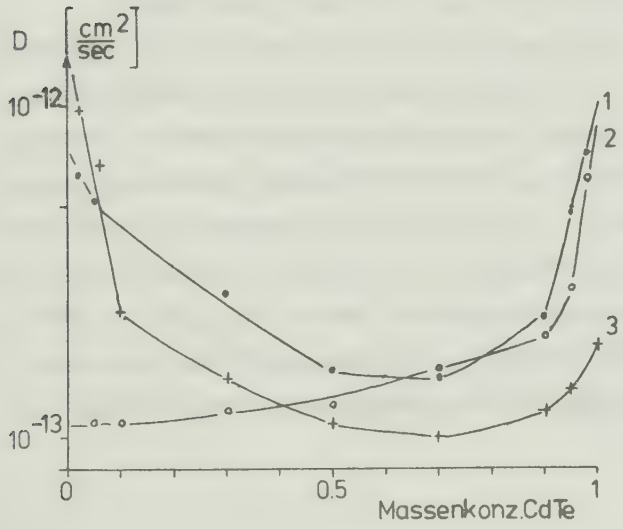


Abb. 16: Die Änderung des Diffusionskoeffizienten mit der Temperatur im System ZnTe - CdTe bei verschiedenen CdTe - Massenkonzentrationen, Reaktionspartner: polykrist. Preßlinge

6.2.2 Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten

Typisch für die qualitative Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten im gesamten Temperaturbereich - es wurden Messungen mit polykristallinen Reaktionspartnern bis 950°C durchgeführt - für die 3 möglichen Kombinationen mit polykristallinen Reaktionspartnern ist der in Abb. 17 dargestellte Verlauf. Diese Messungen wurden bei 450°C durchgeführt.

Abb. 17: Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten im System ZnTe-CdTe in Abhängigkeit von den Reaktionspartnern:
1) ZnTe (polykrist.) - CdTe (polykrist.)
2) ZnTe (Einkrist.) - CdTe (polykrist.)
3) ZnTe (polykrist.) - CdTe (Einkristall)
T = 450°C.



6.2.3 Diskussion zur Korngrenzendiffusion

Die vorliegenden Messungen zeigen, daß das Diffusionsverhalten durch Korngrenzendiffusion entscheidend beeinflußt werden kann. Man muß daher, um aus dem Diffusionsverhalten auf innere Defekte schließen zu können, Korngrenzendiffusion nach Möglichkeit ausschalten.

Die Packungsdichte in einer Korngrenze ist kleiner als im Gitter, d.h. es existieren mehr "Leerstellen", sodaß die Diffusion beschleunigt wird.

Die mit der Sonde gemessenen Profile bei den Reaktionen, an denen polykristalline Substanzen beteiligt sind, sind aufzufassen als das Ergebnis einer Überlagerung aus Korngrenzen-und Volumendiffusion, d.h. man mißt nicht direkt den Diffusionskoeffizienten der Korngrenzendiffusion. Die diffundierenden Teilchen dringen durch Volumendiffusion in das Innere der Körner.

Systematische Untersuchungen zur Korngrenzendiffusion bei Interdiffusion sind nicht bekannt in der Literatur. Bei den Selbstdiffusionsversuchen an Metallen mit Einkristallen und polykristallinen Preßlingen wird im allgemeinen festgestellt /19/, daß sich die gemessenen Diffusionskoeffizienten für Volumendiffusion (Einkristalle) und die für polykristallines Material nur bis zu einer bestimmten Temperatur unterscheiden. Die Aktivierungsenergie und Do sind für Diffusion in polykristalliner

Substanz im unteren Temperaturbereich kleiner als für Diffusion in Einkristallen. Diese beiden letzten Ergebnisse werden in den vorliegenden Messungen ebenfalls festgestellt. Jedoch spielt im System ZnTe - CdTe die Korngrenzendiffusion im gesamten Temperaturbereich eine Rolle.

Möglicherweise ist für die Gleichheit der Diffusionskoeffizienten im Hochtemperaturbereich für Einkristalle und polykristalline Preßlinge bei Metallen auch die hohe Rekristallisationsgeschwindigkeit der Metalle maßgebend. So wird von Silber /19/ berichtet, daß im Hochtemperaturbereich der kleinste Korngrößendurchmesser, der während des Versuchs aufrecht erhalten werden kann, 1mm beträgt. Bei den hier untersuchten Substanzen konnten durchaus Korngrößendurchmesser von 10 μ beobachtet werden.

In dem System, in dem 2 polykristalline Preßlinge miteinander reagieren (Abb.17, Kurve (1)), ist das Ansteigen des Diffusionskoeffizienten für die Randkonzentrationen dadurch zu erklären, daß an den Rändern des Diffusionsprofils die Korngrenzendiffusion die Volumendiffusion überdeckt.

Im System ZnTe (Einkristall) - CdTe (polykrist.) (Abb.17, Kurve (2)) ist die Eindiffusion von Cd in den Zn- reichen Mischkristall der geschwindigkeitsbestimmende Schritt (Teilchen mit der kleineren

Beweglichkeit wegen des größeren Radius), sodaß die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionsverhaltens dem der Volumendiffusion nahekommt (vgl. Abb. 10). Durch den Beitrag des polykristallinen Mischbereichs ist der Diffusionskoeffizient aber höher als bei Volumendiffusion.

Im System CdTe (Einkristall) - ZnTe (polykrist.) (Abb. 17, Kurve (3)) wird wegen der Korngrenzen im ZnTe die Diffusion längs dieser Grenzen sehr hoch. Andererseits steigt auch im Cd- reichen Einkristall der Diffusionskoeffizient wegen des mit wachsendem Cd - Gehalt abnehmenden Schmelzpunkts an. Die Profile zeigen die umgekehrte Asymmetrie wie bei Volumendiffusion, falls die Diffusionszonen breit gegenüber den Korngrößen sind. Falls die Breite der Diffusionszone in der Größenordnung der Körner liegt, hängt die Form der Konzentrationsprofile stark davon ab, ob man am Rande oder in der Mitte des Korns die Messung durchführt, d.h. ob man hauptsächlich Korngrenzen-oder Volumendiffusion mißt.

6.3 Einfluß der Eigendotierung auf die Mischkristallbildung.

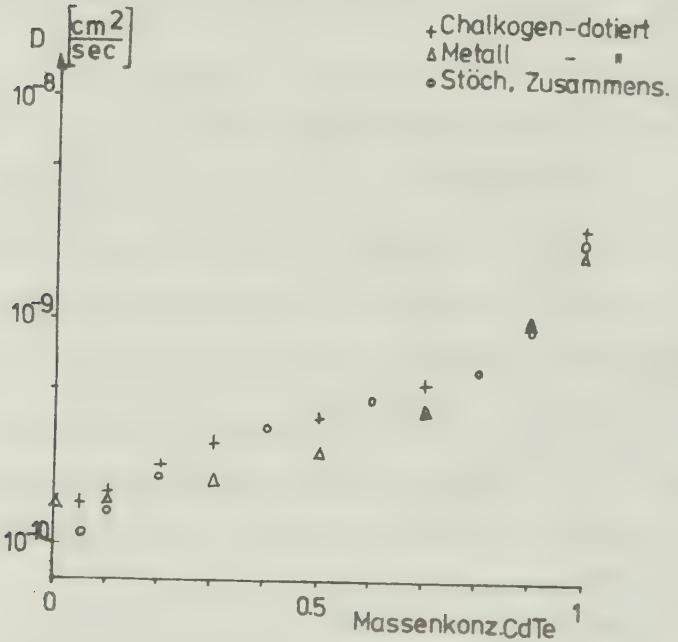
Neben der Zusammensetzung minimalen Dampfdrucks werden die Diffusionsversuche noch mit Reaktionspartnern durchgeführt, deren Zusammensetzung auf der Metall- bzw. Chalkogenseite des Existenzbereichs liegt.

Die vorgesehenen ZnTe bzw. CdTe - Einkristalle werden im einen Fall in einer Mischung aus CdTe und Cd bzw. ZnTe und Zn vorgetempert, im anderen Fall wird ZnTe in einer Mischung aus ZnTe und Te bei 900°C, der späteren Reaktionstemperatur, vorgetempert. CdTe wird in diesem Fall nicht vorgetempert, was nach /10/ nicht unbedingt erforderlich ist. Die Reaktionen werden durchgeführt in einer Gasphase, die durch eine Mischung aus ZnTe und Te bzw. CdTe und Cd bei der gleichen Temperatur erzeugt wird.

Abb. 18 zeigt die Ergebnisse.

Aus Abb. 18 ist ersichtlich, daß die Kationeninterdiffusion im System (Zn,Cd) Te innerhalb der Meßgenauigkeit durch verschiedene Eigendotierung der Reaktionspartner nicht beeinflußt wird.

Abb. 18: Diffusionskoeffizient im System ZnTe - CdTe in Abhängigkeit von verschiedenen Eigendotierungen der einkristallinen Substanzen ZnTe und CdTe, T = 900°C.



Für dieses Verhalten werden zwei mögliche Erklärungen in Betracht gezogen:

1) Bei der Interdiffusion der Kationen ist nicht die Abweichung von der Stöchiometrie für die Konzentration der inneren Defekte, über die die Diffusion läuft, bestimmend, sondern die thermische Fehlordnung (vgl. a. /20/,/21/).

2) Eine andere Deutungsmöglichkeit ergibt sich durch Annahme von Frenkel - Fehlordnung im Kationenuntergitter.

Es gilt dann:

$$[M_i][V_M] = K_F$$

Dabei ist: M_i = Metallatom auf Zwischengitterplatz

V_M = Metalleerstelle

K_F = Frenkel-Konstante

Eckige Klammern bedeuten Konzentrationsangaben.

Bei Metalldotierung wird die Konzentration der Kationenzwischengitteratome nach folgender Einbaugleichung erhöht:

$$M\,(g) \longrightarrow M_i$$

Es gilt:

$$[M_i] = K_1\ p_M$$

Dabei ist: p_M = Metallpartialdruck

K_1 = Konstante

Bei Chalkogendotierung erhöht sich die Konzentration der Metalleerstellen nach der Einbaugleichung:

$$\tfrac{1}{2}\ X_2 \longrightarrow X_X + V_M$$

Dabei gilt: $[V_M] = K_2\ p_{X_2}{}^{1/2}$ $\quad p_{X_2}$ = Chalkogenpartialdruck

Nimmt man nun an, daß die Diffusion sowohl über Metalleerstellen als auch über Zwischengitterkationen laufen kann, so kann es bei verschiedenen Dotierungen zu einem Kompensationseffekt kommen, sodaß innerhalb der Meßgenauigkeit keine Änderung des Diffusionsverhaltens festzustellen ist.

Die Tatsache, daß im Gegensatz zur Kationeninterdiffusion die Anioneninterdiffusion in den Systemen ZnTe - ZnSe und CdTe - CdSe durch Eigendotierung sehr wohl beeinflußt werden kann (vgl. Abschn. 7) läßt die 2. Deutungsmöglichkeit als wahrscheinlicher erscheinen.

6.4. Einfluß der Fremddotierung auf die Mischkristallbildung.

In einer Meßreihe wurde ZnTe nach der in Abschn. 3.5 beschriebenen Methode mit Al dotiert. Die Temperatur für die Reaktion zwischen diesem Al- dotiertem ZnTe-Kristall und einem undotierten CdTe - Kristall beträgt 795°C. Bei der Auswertung wird das System als quasibinär behandelt, d.h. die Komponente Al wird nicht berücksichtigt. Das Auflösungsvermögen der Sonde reicht nicht aus, den Konzentrationsverlauf des Al in der Diffusionszone zu erfassen. Die Konzentration des Al in ZnTe, die in Abschn. 3.5 mit Hilfe einer Punktanalyse bestimmt wurde,

liegt an der Nachweisgrenze der Elektronensonde.

Tab. 7 zeigt die Ergebnisse.

Tab. 7: Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten im System (Zn+Al, Cd) Te im Vergleich zum nicht dotierten System

C_{CdTe}	0.1	0.2	0.5	0.8	0.9
D (Zn,Cd/Te)+)	$3x10^{-11}$	$39x10^{-11}$	$8x10^{-11}$	$1.8x10^{-10}$	$25x10^{-10}$
D (Zn+Al,Cd/Te) $\frac{cm^2}{sec.}$	$3.4x10^{-10}$	$2.7x10^{-10}$	$1.9x10^{-10}$	$1.8x10^{-10}$	$1.7x10^{-10}$

Aus Tab. 7 ist ersichtlich, daß auf der mit Al dotierten Zn - Seite der Diffusionskoeffizient stark ansteigt.

In einer Verbindung vom Typ MX können Fremdatome eingebaut werden auf normale Gitterplätze M bzw. X oder als Zwischengitteratome /22/. Faktoren wie chemische Bindung, van der Waals'sche Kräfte, Born'sche Abstoßung spielen dabei eine Rolle. Betrachtet man normale Gitterplätze, so kann man sagen, daß das Fremdatom an die Stelle des Atoms eingebaut wird, welchem es am nächsten in der Elektronegativitätsskala steht, falls ein deutlicher Unterschied in der Elektronegativität zwischen

+) Die Werte von D sind aus der Arrheniusgeraden bei 795°C ermittelt (Abb. 11,12)

M und X besteht. Die Größe des Fremdatoms spielt eine Rolle, falls die Elektronegativitätsdifferenz zwischen M und X klein ist, oder falls die Elektronegativität des Fremdatoms näherungsweise zwischen M und X liegt. Auf Grund dieser Regel kann angenommen werden, daß die Al- Atome auf Zn- Gitterplätzen nach folgender Einbaugleichung eingebaut werden:

$$Al_2 Te_3 \longrightarrow 2\, Al_{Zn} + 3\, Te_{Te} + V_{Zn}$$

Es werden durch die Al- Dotierung Zn- Leerstellen geschaffen, wodurch die Diffusion der Kationen erleichtert wird.

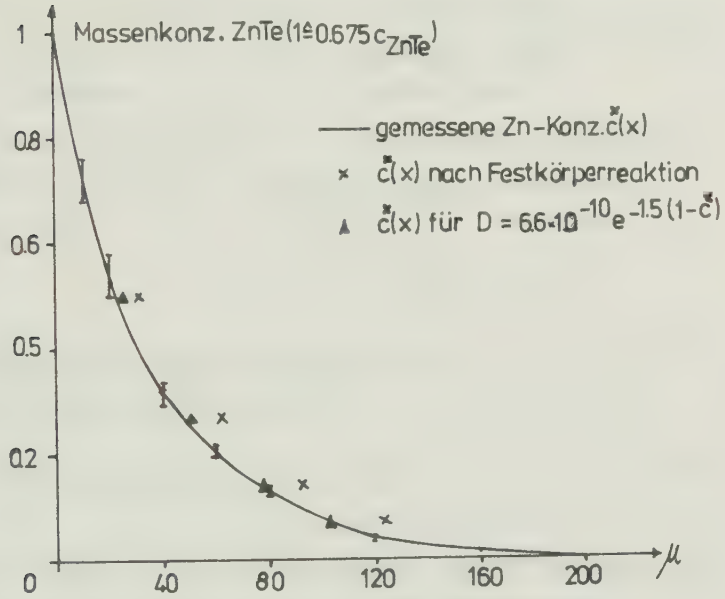
6.5. Mischkristallbildung durch Eindiffusion von Zn aus der Gasphase in CdTe - Einkristalle

Bei den bislang untersuchten Fällen handelt es sich um Festkörperreaktionen. Es wird nun zum Vergleich eine Reaktion Gasphase - Festkörper untersucht.

CdTe - Einkristalle werden in einer Gasphase erzeugt durch eine $Zn_{0,5}\, Cd_{0,5}$ - Legierung, getempert, wobei die Temperatur der CdTe - Kristalle 950°C beträgt, die der Legierung 930°C. Die Eigendotierung der CdTe - Kristalle ist durch den Cd - Partialdruck der Legierung definiert.

Abb. 19 zeigt das Ergebnis.

Abb. 19: Ermittlung des Diffusionskoeffizienten
bei Eindiffusion von Zn aus der Gasphase
in CdTe - Kristalle (T = 950°C, Temperzeit 185 Min.)



Es hat eine Mischkristallbildung stattgefunden, Zn ist aus der Gasphase in die CdTe - Einkristalle eindiffundiert. Die Randkonzentration des ZnTe im CdTe - Einkristall beträgt 0.675 Massenkonzentrationen ZnTe. Diese Randkonzentration wird sowohl für die Rechnung als auch für die Abb. 19 zu 1 normiert, d.h. aus dem Bereich

$$0 \leq c_{ZnTe} \leq 0.675$$

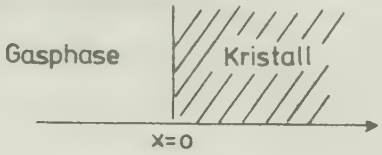
wird der Bereich

$$0 \leq c^{*}_{ZnTe} \leq 1$$

Um einen Vergleich mit der entsprechenden Festkörperreaktion durchführen zu können, ist es notwendig, die Diffusionsgleichung:

$$\frac{\partial c^x}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(D \frac{\partial c^x}{\partial x}\right) \tag{37}$$

mit folgenden Randbedingungen zu lösen. (Abb. 20)



$$\begin{aligned} c^x &= 0 \quad X > 0 \quad t = 0 \\ c^x &= 1 \quad X = 0 \quad t > 0 \end{aligned} \tag{38}$$

Aus der Festkörperreaktion ist eine angenäherte Darstellung der Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten bekannt. (s.Abschn. 6.1.1), wobei die vorher durchgeführte spezielle Normierung der Konzentrationseinheiten zu berücksichtigen ist.

$$D\,(c^x) = 9 \times 10^{-10} \times e^{-1.5\,(c^x - 1)}, c^x = c^x_{ZnTe} \tag{39}$$

Mit Gl. (39) wird in Gl (37) eingegangen und unter Berücksichtigung von Gl. (38) $C^x(X)$ nach dem in /23/ angegebenen Verfahren bestimmt. Die so erhaltenen Werte von $C^x(X)$ sind in Abb. 19 eingezeichnet. Sie liegen noch nicht ganz auf der experimentell gemessenen Kurve der Reaktion Gasphase - Festkörper. Durch Variation

des vorexponentiellen Faktors von (39) kann man für $C^*(X)$ Übereinstimmung erhalten, falls:

$$D(c^*) = 6.6 \times 10^{-10} \times e^{-1.5(c^* - 1)}$$

Die Mischkristallbildung durch Festkörperreaktion und die hier untersuchte durch Eindiffusion von Zn aus der Gasphase in CdTe - Einkristalle führt zu Ergebnissen, die innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen. Der Diffusionsmechanismus dürfte somit der Gleiche sein.

7. Mischkristallbildung in den Systemen CdSe - CdTe und ZnTe - ZnSe

7.1 Ergebnisse im System CdSe - CdTe

Im System CdSe - CdTe ist nach /18/ im Bereich von etwa 26 - 29 Mol % CdTe bei 1000°C eine Mischungslücke zwischen dem Bereich der hexagonalen Struktur des CdSe und dem der kubischen des CdTe. Diese Mischungslücke wird jedoch in den Konzentrationsprofilen der Elektronensonde nicht aufgelöst, sodaß bei der Auswertung wie bei vollständiger Mischbarkeit verfahren wird.

Die CdTe und die CdSe Kristalle werden bei 950°C nach dem in Abschn. 3.4 beschriebenen Verfahren

an die Grenze der Metall bzw. Chalkogenseite des Existenzbereiches gebracht. Die Diffusionsversuche werden unter dem Dampfdruck einer Mischung aus CdTe und Te bzw. CdTe und Cd durchgeführt.

Tab. 8: Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten im System CdSe - CdTe in Abhängigkeit von der Temperatur, der CdTe - Massenkonzentration und der Dotierung, Reaktionspartner: Einkristalle

Temp.	Massenkonz. CdTe							D $\frac{cm^2}{sec}$
°C	0	01	03	05	07	09	1	
Cd-dot.								
750	35±1	56±1	10±2	16±2	21±3	29±5	35±8	x 10^{-13}
850	23±08	4±1	62±15	75±15	9±2	125±4	16±6	x 10^{-12}
950	2±05	25±05	29±06	4±06	55±1	95±3	14±5	x 10^{-11}
Chalk.dot.								
750	48±15	6±15	10±2	16±3	30±8	110±30	250±80	x 10^{-12}
850	15±05	23±08	5±15	10±25	22±5	45±12	60±20	x 10^{-11}
950	17±05	3±05	5±12	7±12	9±3	16±5	40±12	x 10^{-10}

Tab. 8 zeigt die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten bei den beiden Dotierungen. Bei beiden Dotierungen nimmt der Diffusionskoeffizient

mit zunehmendem CdTe - Gehalt zu. Die Diffusionskoeffizienten sind im chalkogendotierten System wesentlich höher als im metalldotierten Ferner ändert sich im chalkogendotierten System der Diffusionskoeffizient über den Mischbereich wesentlich stärker als im Cd - dotierten System.

Aus den Diffusionskoeffizienten für verschiedene Temperaturen werden die Aktivierungsenergien der Diffusion bei den einzelnen Konzentrationen bestimmt (Abb. 21, 22, 23, Tab. 9)

Tab. 9: Aktivierungsenergie ΔH und Do der Diffusion im System CdSe und CdTe im Temperaturbereich 950°C - 750°C in Abhängigkeit von der CdTe - Massenkonzentration und der Dotierung.

Cd - dot.							
C_{CdTe}	0	0,1	0,3	0,5	0,7	0,9	1
$\Delta H \frac{kcal}{Mol}$	49,7	46	41	40 ± 2	39,2	41,8	39,2
Do $\frac{cm^2}{sec}$	1×10^{-2}	4×10^{-3}	9×10^{-4}	$5^{+7}_{-2} \times 10^{-4}$	4×10^{-4}	2×10^{-3}	9×10^{-4}
Chalk.dot.							
$\Delta H \frac{kcal}{Mol}$	46	46	47,2	46 ± 2	41,8	33	34
Do $\frac{cm^2}{sec}$	2×10^{-2}	3×10^{-2}	9×10^{-2}	$1^{+2}_{-0,8} \times 10^{-1}$	26×10^{-1}	1×10^{-3}	4×10^{-3}

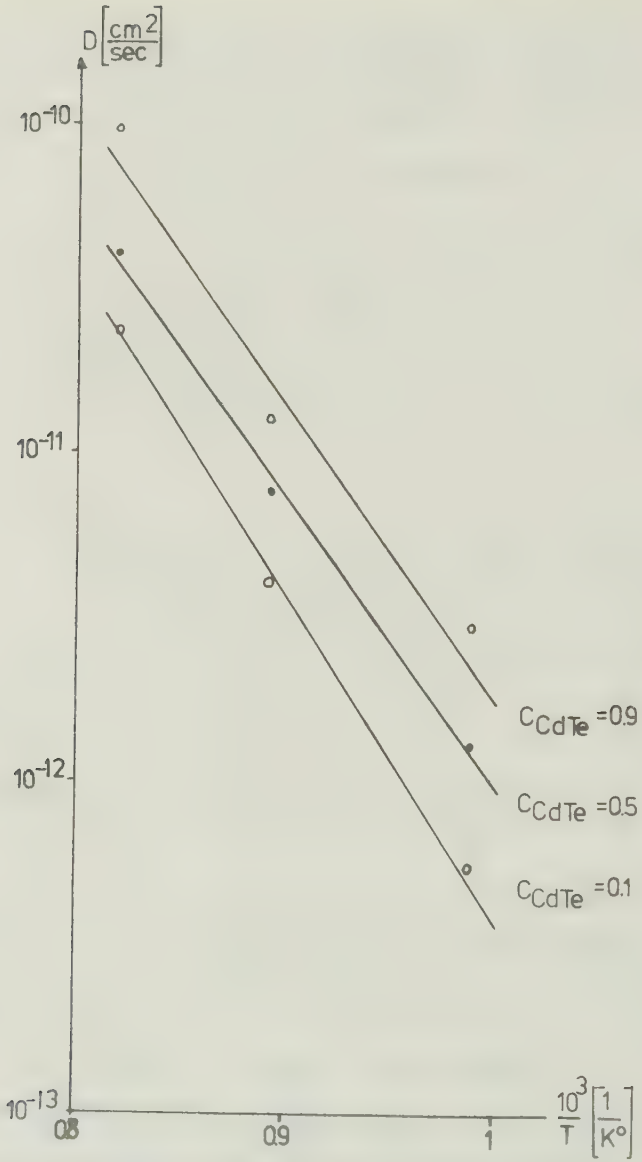


Abb. 21: Die Änderung des Diffusionskoeffizienten mit der Temperatur im Cd - dotierten System CdSe - CdTe bei verschiedenen CdTe-Massenkonzentrationen, Reaktionspartner: Einkristalle.

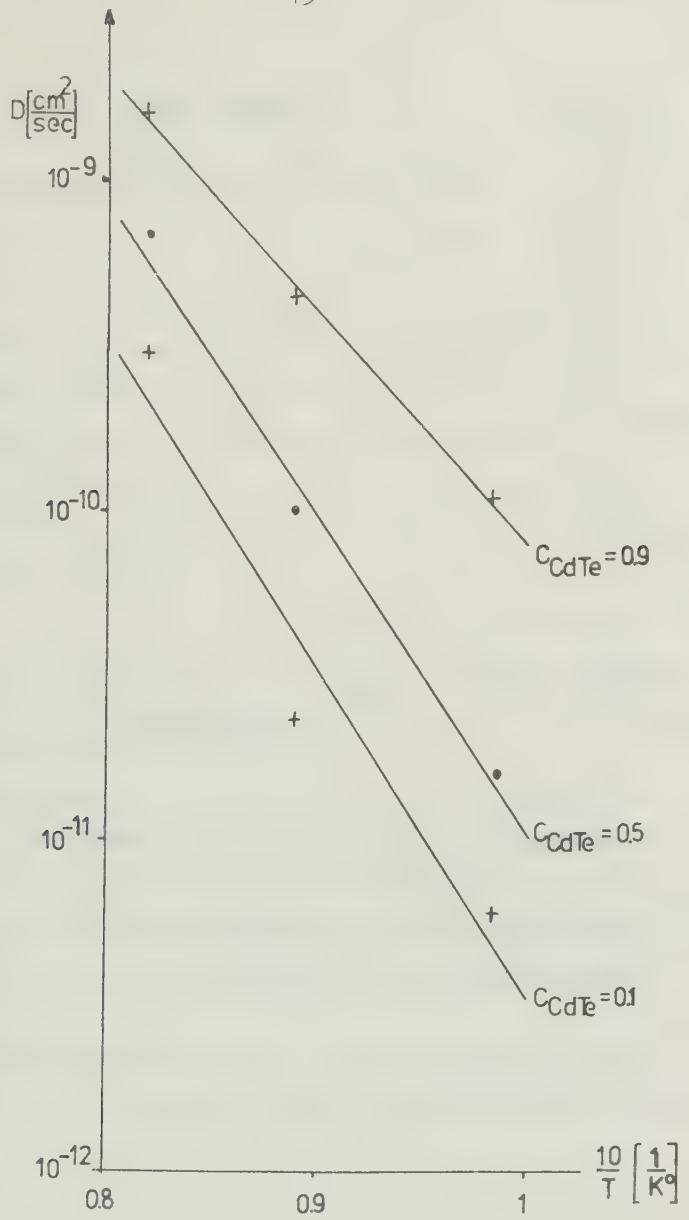


Abb. 22: Die Änderung des Diffusionskoeffizienten mit der Temperatur im chalkog.-dotierten System CdSe-CdTe bei verschiedenen CdTe-Massenkonzentrationen, Reaktionspartner : Einkristalle.

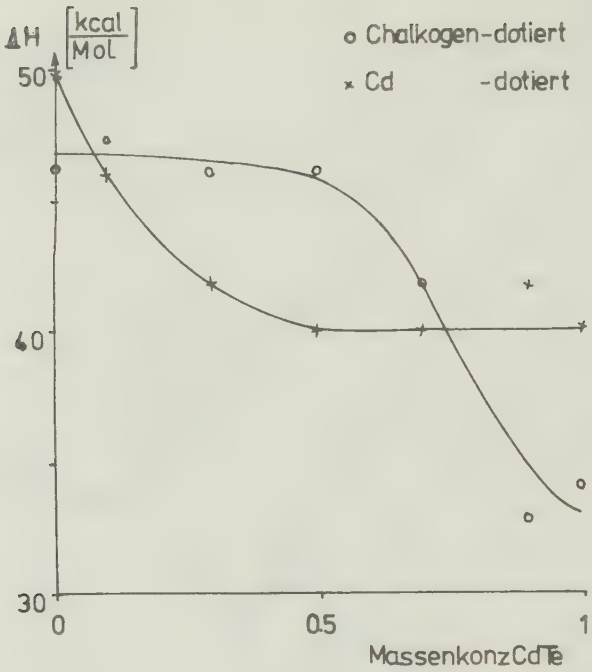


Abb. 23: Aktivierungsenergie der Diffusion im System CdSe - CdTe in Abhängigkeit von der CdTe-Massenkonzentration und der Dotierung im Temperaturbereich 750°C - 950°C.

Aus Abb. 23 ist ersichtlich, daß die Aktivierungsenergien mit zunehmendem CdTe - Gehalt abnehmen.

7.2 Ergebnisse im System ZnTe - ZnSe

Dieses System weist nach /18/ vollständige Mischbarkeit auf. Es werden wiederum die Kristalle bei 950°C wie in 7.1 an die Grenze der Chalkogen- bzw. Metall-Seite des Existenzbereiches gebracht. Die stöchiometrische Zusammensetzung minimalen Dampfdrucks wird durch Tempern der Kristalle im dynamischen Vakuum bei 950°C erreicht.

Tab. 10 zeigt Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten bei verschienenen Temperaturen und 3 Dotierungen. Abb. 24 zeigt die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten im metalldotierten System für bestimmte Konzentrationen. Im chalkogendotierten System wurde wegen der großen Streuung der Meßwerte die Aktivierungsenergie nur für $C_{Znl} = 0{,}5$ bestimmt (Abb. 25). In Tab. 11 sind die Aktivierungsenergien und D_o des Systems ZnTe - ZnSe angegeben.

Tab. 10: Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten im System ZnTe-ZnSe in Abhängigkeit von der Temperatur, der ZnTe-Massenkonzentration und der Dotierung, Reaktionspartner: Einkristalle

Temp.	Massenkonzentr. ZnTe						D $\frac{cm^2}{sec}$
°C	0	0,1	0,3	0,5	0,7	0,9	1
Zn-dotiert							
850°	4,5±1	6,5 ±1	11±3	15±3	18,5±5	50±10	80±25 x 10^{-14}
900°	3,8±1	4,5±1	6,8±1	11±2	19 ±4	37±10	55±20 x 10^{-13}
950°	1,7±0,5	1,9±0,5	2,8±0,8	4,5±1	9,5 ±2	18±6	24±10 x 10^{-12}
Stöch.Zus.							
950°	3,2±1,5	4,1±1,5	5,7±1	6,8±1	9±2	18±6	23±10 x 10^{-12}
Chalk.-dot.							
850°	7 ±3	13±6	30±10	50±15	62±20	65±25	60±30 x 10^{-12}
900°	27±13	55±2	105±3	125±3	13±4	15±5	15±5 x 10^{-11}
950°	85±3	115±4	195±6	33±12	60±15	85±20	100±50 x10^{-11}

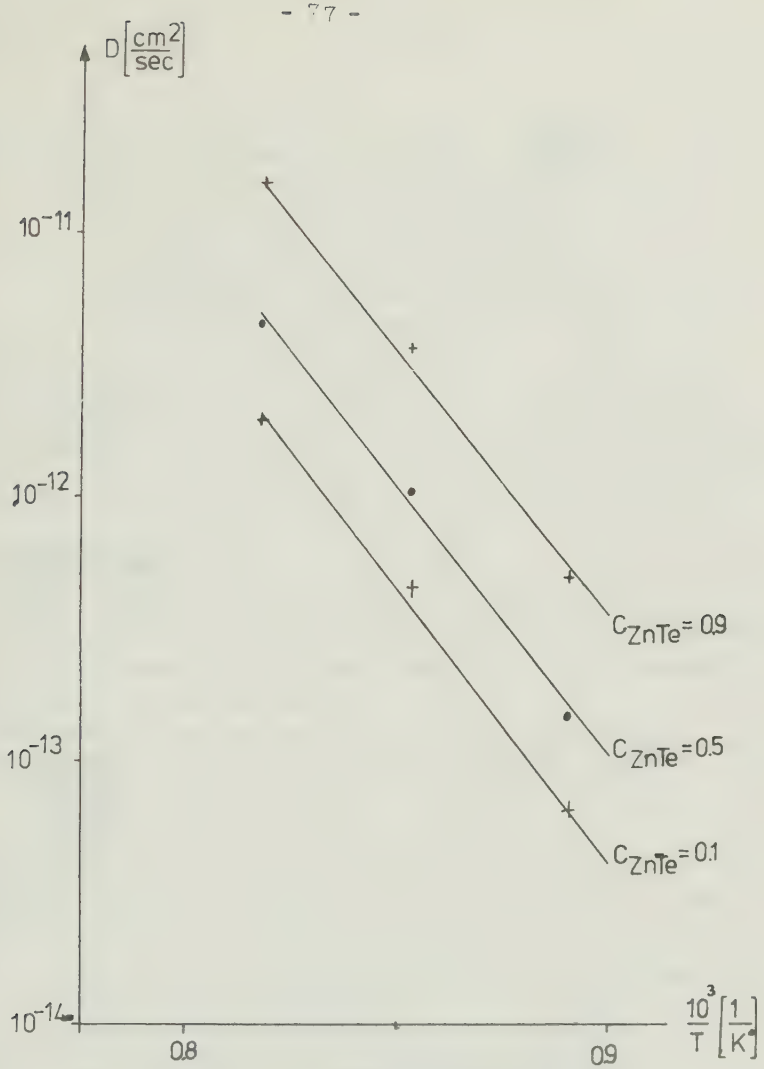


Abb. 24: Die Änderung des Diffusionskoeffizienten mit der Temperatur im Zn-dotierten System ZnSe - ZnTe bei verschiedenen ZnTe - Massenkonzentrationen, Reaktionspartner:Einkristalle

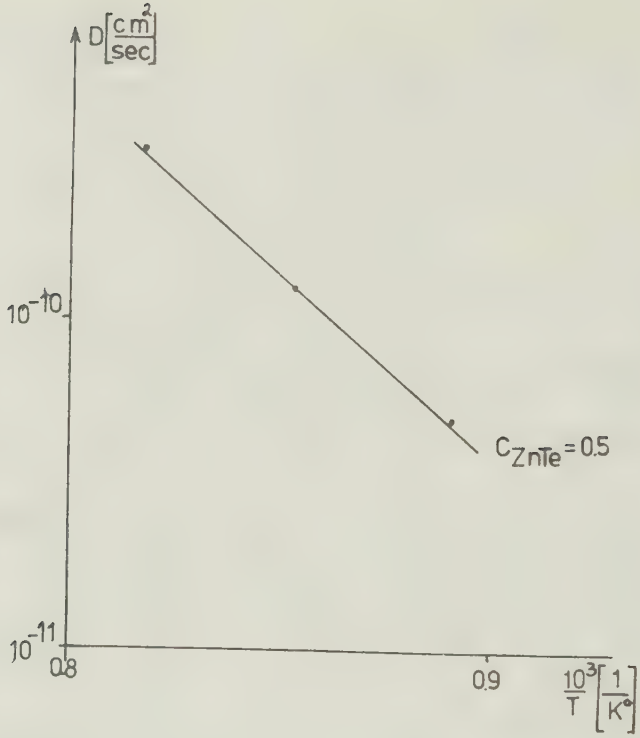


Abb. 25: Die Änderung des Diffusionskoeffizienten mit der Temperatur im chalkogen-dotierten System ZnSe - ZnTe, Reaktionspartner: Einkristalle

Tab. 11: Aktivierungsenergie ΔH sowie Do der Diffusion im System ZnTe - ZnSe im Temperaturbereich 850°C - 950°C in Abhängigkeit vom Massenbruch des ZnTe und der Dotierung.

Zn - dotiertes System

C_{ZnTe}	0	0.1	0.3	0.5	0.7	0.9	1
ΔH $\frac{kcal}{Mol}$	94.5	93.5	92.3	92 ± 2	92	92	92
Do $\frac{cm^2}{sec}$	1×10^5	7×10^4	5×10^4	$(9.6^{+5}_{-7}) \times 10^4$	2×10^5	5.3×10^5	6×10^5

Chalkogen - dotiertes System

ΔH $\frac{kcal}{Mol}$	51 ± 5
Do $\frac{cm^2}{sec}$	$0.37^{+3}_{-0.3}$

7.3. Diskussion

7.3.1 Defektstruktur

Sowohl im System ZnTe - ZnSe als auch im System CdSe - CdTe ist eine starke Zunahme des Diffusionskoeffizienten bei Chalkogendotierung festzustellen. Nimmt man an, daß die Diffusion über Chalkogenleerstellen läuft, so müßte der Diffusionskoeffizient mit zunehmendem Chalkogenpartialdruck abnehmen. Die einfachste Defektstruktur, die das beobachtete Diffusionsverhalten erklärt, sind Chalkogen - Zwischengitteratome. Mit zunehmendem Chalkogenpartialdruck wird die Konzentration der Chalkogen - Zwischengitteratome erhöht.

$$\frac{1}{2}\ X_2\ (g) \longrightarrow\ X_i$$

Läuft die Diffusion über das Zwischengitter, so erhöht sich der Diffusionskoeffizient mit zunehmender Konzentration der Zwischengitteratome. Hierbei können 2 Diffusionsmechanismen in Betracht gezogen werden. Das Zwischengitteratom kann direkt in einen anderen Zwischengitterplatz springen (interstitial mechanism) oder es kann einen seiner nächsten Chalkogen - Nachbarn in das Zwischengitter stoßen und selbst dessen Platz einnehmen (interstitialcy mechanism). Die letzte Möglichkeit scheint auf Grund der Größe der Chalkogen - Atome wahrscheinlicher.

7.3.2 Konzentrationsabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten

Der Diffusionskoeffizient nimmt mit zunehmendem Te - Gehalt des Anionenuntergitters zu. Die Aktivierungsenergie nimmt mit zunehmendem Te - Gehalt des Anionenuntergitters ab.

Die Regel $\Delta H/T_1 = \text{const.}$ ist für $C_{CdTe} > 0.2$ im metalldotierten System CdSe - CdTe erfüllt (Abb. 26).

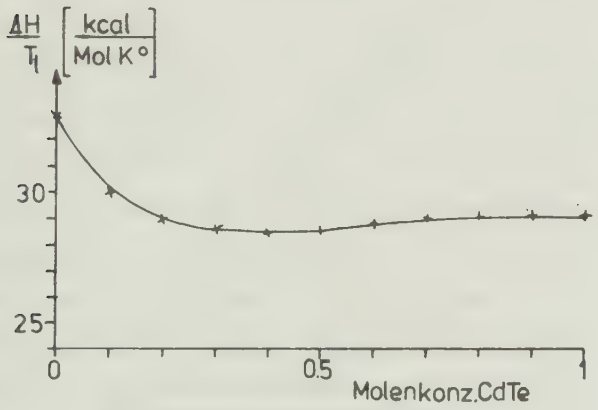


Abb. 26: $\Delta H/T_1$ in Abhängigkeit von der CdTe-Molkonzentration

Nach der in Abschn. 6.1.2 dargelegten Theorie läßt sich hier die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten schreiben in der Form:

$$D(c) \sim e^{-T_1/T} \; b$$

was nach Abb. 27 gut stimmt.

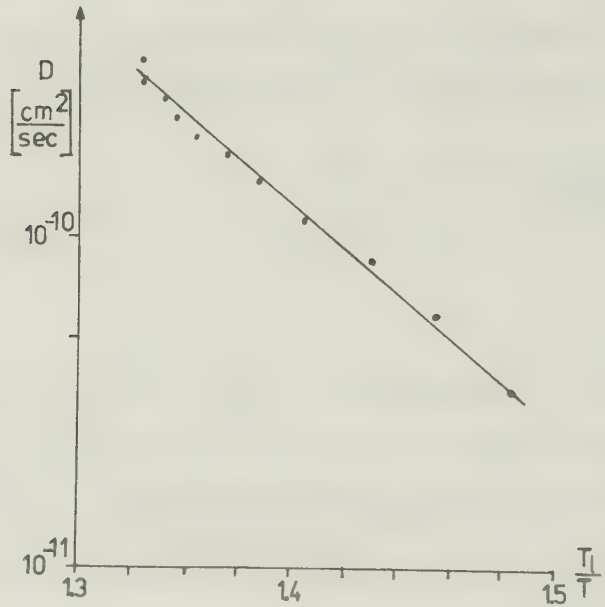


Abb. 27: Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten im metalldotierten System CdSe-CdTe bei 750°C von T_1/T

Eine wesentliche Schwierigkeit bei der Anwendung der Zener'schen Theorie ist, daß völlkommen unbekannt ist, wie sich etwa der Faktor ß bei verschiedenen Eigendotierungen ändert oder wie er sich über den Mischbereich ändert. Solidus- und Liquiduskurven ändern sich nämlich durchaus bei verschiedenen Eigendotierungen /18/. Für die hier untersuchten Substanzen ist jedoch in /18/ bei den Solidus und Liquiduskurven keine Angabe über die Zusammensetzung der quasibinären Systeme vermerkt.

Auffallend ist die starke Zunahme der Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten bei Chalkogendotierung im System CdSe - CdTe. Eine mögliche Erklärung ist, daß die Substanzen CdSe und CdTe an den Enden des Mischbereichs verschieden viele Zwischengitteratome aufnehmen und zwar, daß im Vergleich zur CdTe-reichen Mischung in der CdSe-reichen Mischung relativ wenig Chalkogenatome ins Zwischengitter gehen. Das würde bedeuten, daß bei gleicher Temperatur die Anti - Frenkel - Fehlordnung im CdTe beträchtlich höher als im CdSe ist.

8. Doppelte Umsetzung ZnSe - CdTe

8.1. Ergebnisse

Die Ausgangssubstanzen werden bei 950° C an die Grenze auf der Metall- bzw. Chalkogenseite des Existenzbereiches gebracht. Die Diffusion findet bei 950° C statt unter dem Dampfdruck einer Mischung aus CdTe und Te bzw. CdTe und Cd. Das ZnSe ist in der Tablette auf allen Seiten von CdTe umgeben. Während der Reaktion wird für diese Verbindung kein Partialdruck direkt vorgegeben. Aus der Unabhängigkeit der Ergebnisse von der Temperzeit kann jedoch gefolgert werden, daß sich während der Reaktion die Substanzen außerhalb der Diffusionszone schon im thermodynamischen Gleichgewicht befinden. Es werden folgende Temperzeiten verwendet:

a) Metalldotiertes System : 90, 370 Min.
b) Chalkogendotiertes System: 90, 420 Min.

Abb. 28 zeigt die auf Molkonzentrationen umgerechneten Profile, Abb. 29 zeigt den Reaktionsweg, den das System bei Metalldotierung einschlägt. In Abb. 30 und 31 sind die auf Molkonzentrationen umgerechneten Konzentrationsprofile bei Chalkogendotierung sowie der zugeordnete Reaktionsweg im Phasendiagramm angegeben. Die mit der Sonde gemessenen Massenkonzentrationen wurden mit dem in Abschn. 2.5 entwickelten Verfahren in Molkonzentrationen umgerechnet.

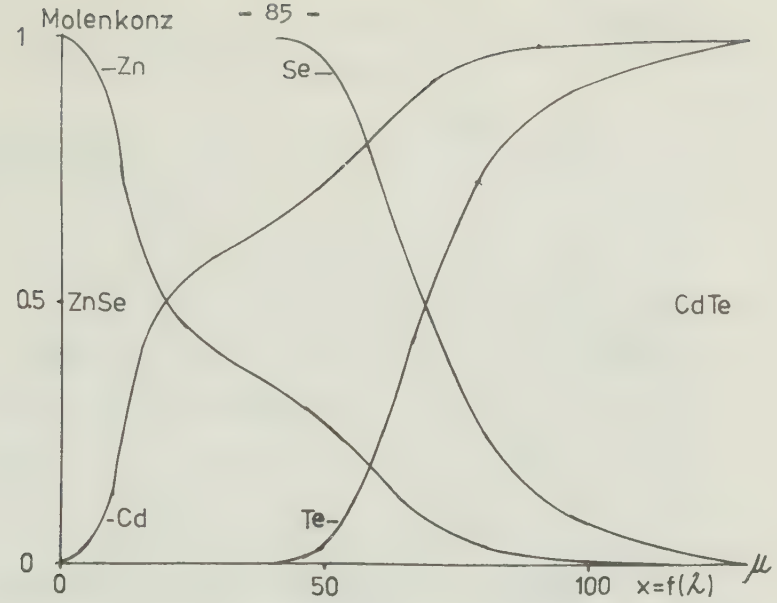


Abb. 28: Konzentrationsprofile im metalldotierten System ZnSe - CdTe (T = 950°C, Temperzeit 370 Min.)

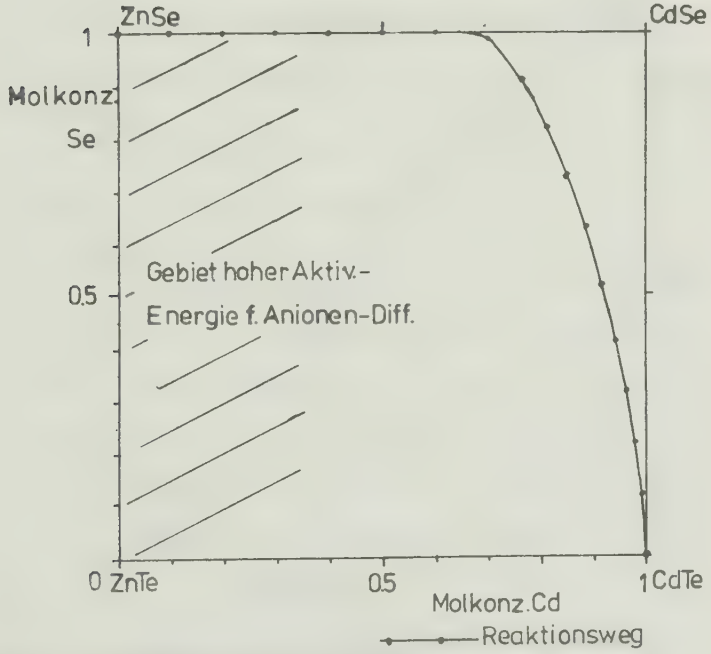


Abb. 29: Reaktionsweg im metalldotierten System ZnSe - CdTe (T = 950°C)

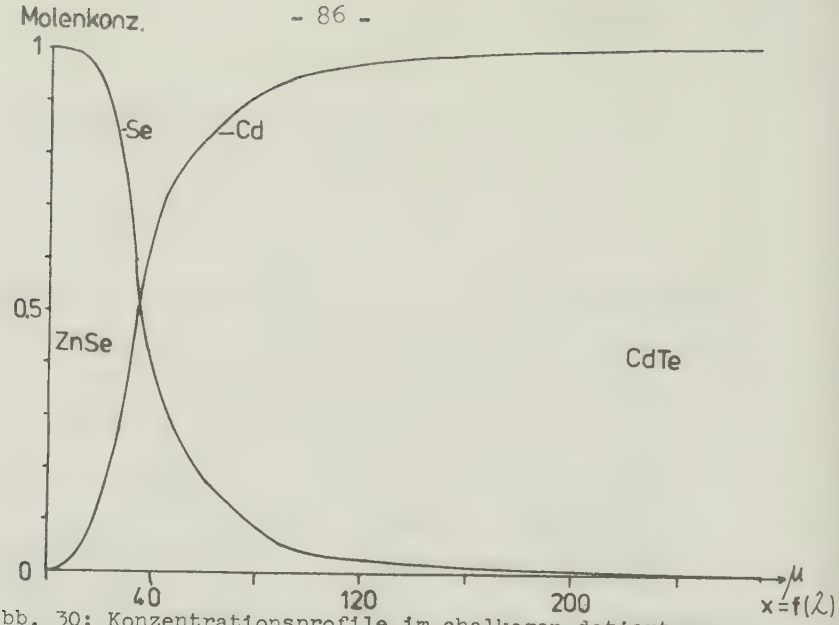


Abb. 30: Konzentrationsprofile im chalkogen-dotierten System ZnSe-CdTe (T = 950°C, Temperzeit 90 Min.)

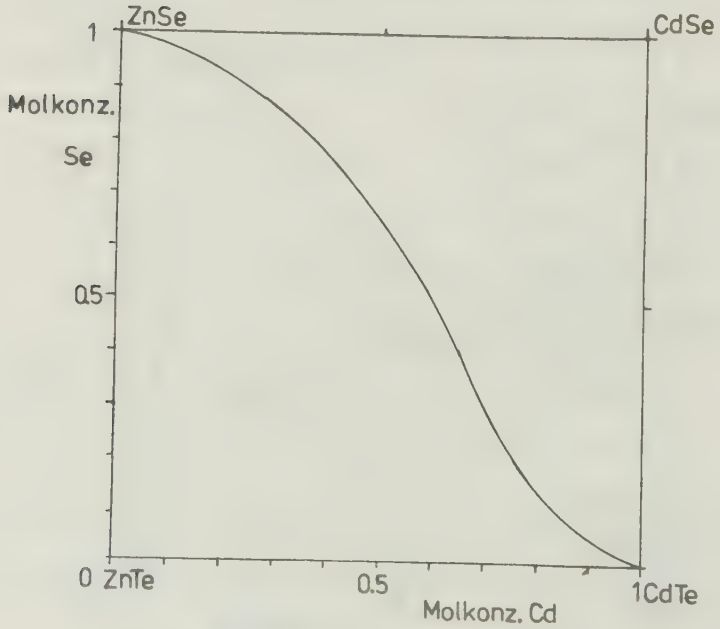


Abb. 31: Reaktionsweg im chalkogen-dotierten System ZnSe - CdTe (T = 950 °C)

8.2 Diskussion

8.2.1 Reaktionsweg

a) Im metalldotierten System läuft der Reaktionsweg sehr weit längs des quasibinären Systems ZnSe-CdSe. In diesem System liegt nach /24/ zwischen 31 und 33.5 Mol% CdSe eine Mischungslücke vor. Diese Lücke wird jedoch von den Sondenprofilen nicht aufgelöst. Der Verlauf des Reaktionsweges ist nach den Interdiffusionsmessungen am metalldotierten System ZnSe-ZnTe leicht verständlich. Die Aktivierungsenergie der Diffusion ist in diesem System sehr groß (ΔH = 94.5 kcal/Mol für C_{Te}=0, s.Abschn.7.2. Tab.11). Diese Energiebarriere kann bei kleinen Cd - Konzentrationen schwer überwunden werden. Das System CdSe - CdTe weist hingegen eine wesentlich kleinere Aktivierungsenergie auf ($\Delta H \approx 50$ kcal/Mol) für C_{Te}=0 (s.Abschn. 7.1. Tab. 9), so daß mit zunehmender Cd - Konzentration die Anionendiffusion erleichtert wird und der Reaktionsweg ins Innere des Phasendiagramms hinein wandern kann. Bemerkenswert ist, daß offensichtlich die Mischungslücke im System ZnSe - CdSe leichter überwunden wird, als die Energiebarriere für die Anionendiffusion, wobei natürlich die energetischen Verhältnisse im Inneren des Phasen-

diagramms nicht bekannt sind. Wie in Abschn. 8.2.2 Abb. 32 dargestellt, beträgt der Kationendiffusionskoeffizient für das System ZnSe - CdSe bei $C_{Cd} = 0$ ungefähr $1.5 \times 10^{-11} \frac{cm^2}{sec}$, während der Diffusionskoeffizient für die Anionendiffusion für $C_{Te} = 0$ $1.7 \times 10^{-12} \frac{cm^2}{sec}$ beträgt, wie aus den Interdiffusionsmessungen im metalldotierten System ZnTe - ZnSe bekannt ist (s. Abschn. 7.2., Tab. 10).

Auf Grund dieses großen Unterschiedes der Diffusionskoeffizienten für Anionen und Kationen im Punkt $C_{Se} = 1$, $C_{Zn} = 1$ ist es verständlich, daß zunächst nur die Kationen austauschen.

b) Chalkogendotiertes System.

Hier verläuft der Reaktionsweg sofort ins Innere des Phasendiagramms. Die Aktivierungsenergie für Anionendiffusion im Punkt $C_{Te} = 0$ ist hier ~ 70 kcal/Mol, also wesentlich niedriger als im metalldotierten System. Ferner sind nach Abb. 33 im Punkt $C_{Te} = 0$, $C_{Cd} = 0$ die Diffusionskoeffizienten nicht stark voneinander verschieden, so daß in diesem System sofort ein Austausch von Anionen und Kationen stattfinden kann.

8.2.2 Quantitative Auswertung

Nach der in Abschn. 2.4. dargelegten Theorie sind die D_{ik} aus einem einzigen Diffusionssystem nicht bestimmbar (Die Zeit wird bereits durch die Substitution $\lambda = x \cdot t^{-\frac{1}{2}}$, x = Breite der Diffusionszone, t = Temperzeit, eliminiert, so daß verschiedene Temperzeiten zu gleichen Ergebnissen führen). Es wird zunächst angenommen, daß in den Gl. (17) Abschn. 2.3 die Onsager-Querkoeffizienten $M_{ik} = 0$ sind für $i \neq k$. Nimmt man ferner an, daß sich das System vollkommen ideal verhält, dann folgt $D_{ik} = 0$ für $i \neq k$. Man vernachlässigt also die Wechselwirkung zwischen Anionen- und Kationendiffusion. Abb. 32 und 33 zeigen die unter den oben angeführten Voraussetzungen erhaltenen Ergebnisse für die Kationendiffusionskoeffizienten (D_{11}) und die Anionendiffusionskoeffizienten (D_{22}) bei Metall- und Chalkogendotierung.

8.2.2.1 Metalldotiertes System

Bei diesem System folgt unter den Voraussetzungen der in Abschn. 2.3 abgeleiteten Theorie, daß auf dem Reaktionsweg längs der Randbegrenzung ZnSe - CdSe (Abb. 29) $dC_2/d\lambda = 0$ (C_2 = Se-Molkonz.) ist, so daß

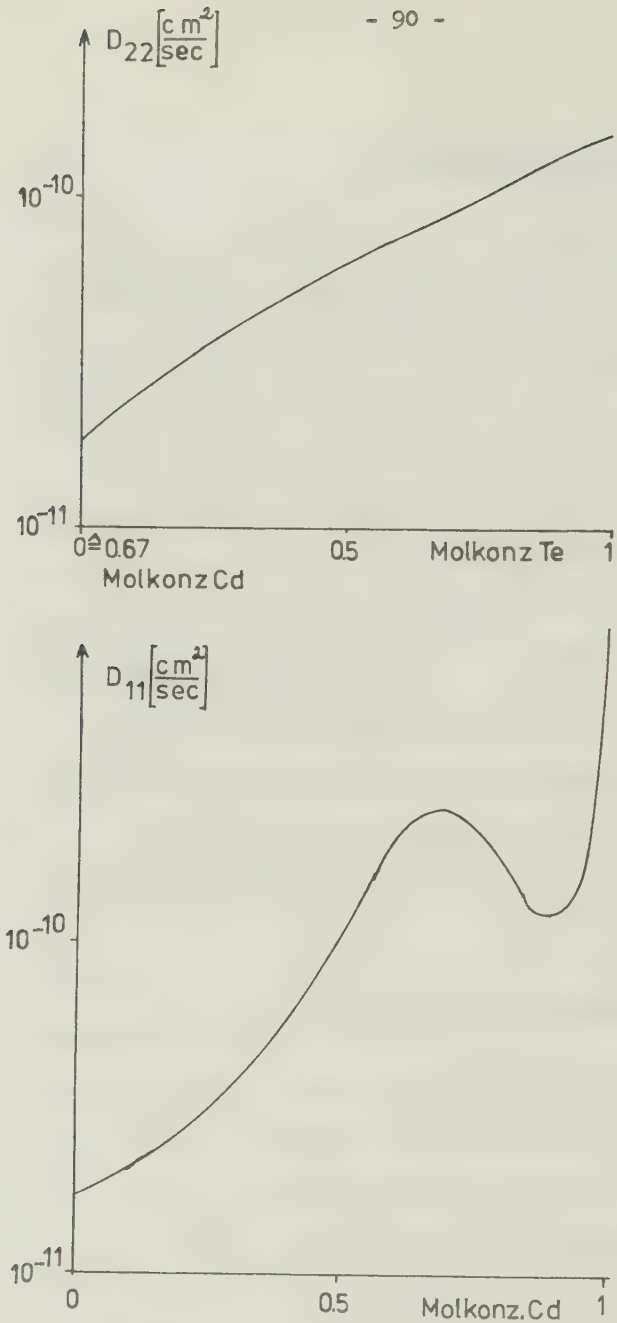


Abb. 32 Abhängigkeit der unter vereinfachten Bedingungen berechneten Diffusionskoeffizienten D_{11} und D_{22} von der Cd bzw. Te - Molenkonzentration im metalldotierten System ZnSe - CdTe.

man hier exakt den Wert für D_{11} erhält, ohne die in 8.2.2 gemachten vereinfachenden Annahmen. Dieser Diffusionskoeffizient entspricht dem Interdiffusionskoeffizienten der Kationen im System CdSe - ZnTe, natürlich nur für den Konzentrationsbereich, bei dem der Reaktionsweg längs der Randbegrenzung läuft.

Auffallend ist die starke Abnahme des unter vereinfachten Annahmen berechneten Diffusionskoeffizienten D_{11} beim Einbiegen des Reaktionsweges in das Innere des Phasendiagramms (Abb. 32,29). Dies kann folgende Gründe haben:

1) Im allgemeinen Fall, d.h. wenn man die Annahmen von Abschn. 8.2.2 fallen läßt, kann eine solche Abnahme durch den Einfluß des Querkoeffizienten D_{12} zustande kommen. Dies kann man folgendermaßen erkennen.

   Es wird ein Diffusionskoeffizient $\tilde{D}_1$ definiert:

$$J_1 = -\tilde{D}_1 \frac{dc_1}{d\lambda} = -D_{11} \frac{dc_1}{d\lambda} - D_{12} \frac{dc_2}{d\lambda}$$

wobei

$$\tilde{D}_1 = D_{11} + D_{12} \frac{dc_2}{d\lambda} : \frac{dc_1}{d\lambda} = \frac{-\int \lambda dc_1}{2 \frac{dc_1}{d\lambda}}$$

vgl. Gl. (16), (10)

Bei der Auswertung der Profile wird im allgemeinen Fall $\tilde{D}_1$ bestimmt, so daß in Abb. 32 für diesen Fall $\tilde{D}_1$ für D_{11} zu schreiben ist(Unter den Vorauss. des Abschn. 8.2.2 ist $\tilde{D}_1 = D_{11}$). Beim Einbiegen des Reaktionsweges in das Innere des Phasendiagramms wird der Summand $D_{12} \frac{dC_2}{d\lambda} : \frac{dC_1}{d\lambda}$ von Null verschieden. $\frac{dC_1}{d\lambda}$ (c_1 = Zn - Konz.) und $\frac{dC_2}{d\lambda}$ (c_2 = Se - Konzentration) besitzen gleiches Vorzeichen,so daß die Abnahme des Diffusionskoeffizienten $\tilde{D}_1$ in Abb. 32 auf einen negativen Querkoeffizienten D_{12} zurückzuführen wäre.

2) Unter den Annahmen des Abschn. 8.2.2 kann D_{11} auf Grund einer Änderung der Kationendefektstruktur abfallen. Aus Tracerdiffusionsmessungen ist bekannt, daß die Diffusion von Cd in CdSe bei Cd - Dotierung stark zunimmt /25/. Nach den in Abschn. 5.3 erhaltenen Ergebnissen wird die Metalldiffusion in CdTe durch Metalldotierung nicht beschleunigt. Es ist daher möglich, daß sich dieser unterschiedliche Einfluß der Dotierung auf die Metalldiffusion in der Se- und der Te- Phase darin äußert, daß in einem bestimmten Bereich des Phasendiagramms - hier offensichtlich bei sehr geringen Te - Gehalten - der Diffusionskoeffizient D_{11} zunächst mit steigendem Te - Gehalt abnimmt.

Ein wichtiger Spezialfall sind die Diffusionskoeffizienten, die auf Randkonzentrationen extrapoliert sind (Tracerdiffusionskoeffizienten). Die Ergebnisse für diese Diffusionskoeffizienten werden mit denen der quasibinären Systeme verglichen:

Doppelte Umsetzung ZnSe-CdTe:

$$\lim_{\substack{k \to 0 \\ l \to 0}} D_{Se}^{Zn_kCd_{1-k}Se_lTe_{1-l}} = 1.5 \times 10^{-10} \ \frac{cm^2}{sec.}$$

Interdiffusion CdSe-CdTe:

$$\lim_{l \to 0} D_{Se}^{CdSe_lTe_{1-l}} = 1.4 \times 10^{-10} \ \frac{cm^2}{sec.}$$

Doppelte Umsetzung ZnSe-CdTe:

$$\lim_{\substack{k \to 0 \\ l \to 0}} D_{Zn}^{Zn_kCd_{1-k}Se_lTe_{1-l}} = 8 \times 10^{-10} \ \frac{cm^2}{sec.}$$

Interdiffusion ZnTe - CdTe:

$$\lim_{k \to 0} D_{Zn}^{Zn_kCd_{1-k}Te} = 7 \times 10^{-9} \ \frac{cm^2}{sec.}$$

Die für Chalkogendiffusion auf $C_{Se} = 0$ etrapolierten Werte der doppelten Umsetzung und des quasibinären Systems CdSe - CdTe stimmen gut überein. Die Übereinstimmung bei der Kationendiffusion ist nicht so gut.

Das ist auf Grund des Reaktionsweges durchaus verständlich (Abb. 29). Der Reaktionsweg läuft im Phasendiagramm längs der Randbewegung CdSe - CdTe. Er ist deshalb äußerst ungünstig für eine Ermittlung des Tracerdiffusionskoeffizienten von Zn in CdTe durch Extrapolation. Bei Einfluß des Querkoeffizienten D_{12} ergibt sich diese Abweichung bei der Extrapolation dadurch, daß auf dem Reaktionsweg im Phasendiagramm in der Nähe des CdTe (s.Abb. 29) $\frac{dC_2}{d\lambda} \gg \frac{dC_1}{d\lambda}$ ist, so daß der Term mit dem Querkoeffizienten stark ins Gewicht fällt.

8.2.2.2 Chalkogendotiertes System

Die in diesem System unter den vereinfachten Voraussetzungen erhaltenen Diffusionskoeffizienten sind für Anionen- und Kationendiffusion etwa gleich. Es ist hier an keiner Stelle $\frac{dCi}{d\lambda} = 0$ (Abb. 33).

Vergleicht man die Chalkogendiffusion dieses System mit der des metalldotierten, so hat man eine starke Zunahme des Chalkogendiffusionskoeffizienten mit der Chalkogendotierung. Das ist zu erwarten, da die Chalkogendiffusion auf den Randgeraden ZnTe-ZnSe und CdTe - CdSe des Phasendiagramms ebenfalls stark zunimmt. Man kann deshalb schließen, daß auch im Inneren des Phasendiagramms Chalkogenatome mit zunehmendem Chalkogenpartialdruck ins Zwischengitter eingebaut werden.

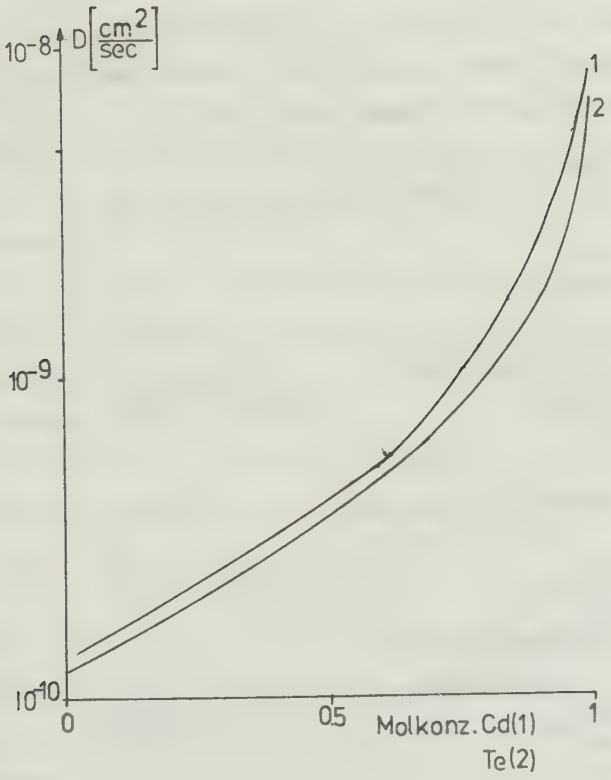


Abb. 33: Abhängigkeit der unter vereinfachten Bedingungen berechneten Diffusionskoeffizienten D_{11} (1) und D_{22} (2) von der Cd- bzw. Te-Molenkonzentration im chalkogendotierten System ZnSe - CdTe.

Die durch Extrapolation bei der doppelten Umsetzung erhaltenen Tracerdiffusionskoeffizienten für Zn in CdTe, Se in CdTe und Te in ZnSe werden mit den entsprechenden aus den quasibinären Systemen bestimmten Tracerdiffusionskoeffizienten verglichen:

Doppelte Umsetzung ZnSe - CdTe:

$$\lim_{\substack{k \to 0 \\ l \to 0}} D_{Zn}^{Zn_kCd_{1-k}Se_lTe_{1-l}} = 8.5 \times 10^{-9} \frac{cm^2}{sec.}$$

Interdiffusion ZnTe - CdTe:

$$\lim_{k \to 0} D_{Zn}^{Zn_kCd_{1-k}Te} = 7 \times 10^{-9} \frac{cm^2}{sec.}$$

Doppelte Umsetzung ZnSe - CdTe:

$$\lim_{\substack{k \to 0 \\ l \to 0}} D_{Se}^{Zn_kCd_{1-k}Se_lTe_{1-l}} = 6.5 \times 10^{-9} \frac{cm^2}{sec.}$$

Interdiffusion CdSe - CdTe:

$$\lim_{l \to 0} D_{Se}^{CdSe_lTe_{1-l}} = 4 \times 10^{-9} \frac{cm^2}{sec.}$$

Doppelte Umsetzung ZnSe - CdTe:

$$\lim_{\substack{k \to 0 \\ l \to 0}} D_{Te}^{Cd_kZn_{1-k}Se_{1-l}Te_l} = 1.2 \times 10^{-10} \frac{cm^2}{sec.}$$

Interdiffusion ZnSe - ZnTe:

$$\lim_{l \to 0} D_{Te}^{ZnSe_{1-l}Te_l} = 8.5 \times 10^{-11} \frac{cm^2}{sec.}$$

Die Werte stimmen gut überein.

9. Zusammenfassung

Es wird quantitativ das Diffusionsverhalten bei der Bildung von Mischkristallen in quasibinären und quasiternären Systemen der II-VI Verbindungen ZnTe, CdTe, ZnSe, CdSe mit Hilfe der Elektronenmikrosonde untersucht:

Es waren folgende Vorarbeiten notwendig: Mit der Sublimation im dynamischen Vakuum wird ein Reinigungsverfahren gewählt, welches sehr einfach zu handhaben ist und mit welchem sich zwei häufig bei II-VI Verbindungen vorkommende Verunreinigungen, elementare Ausscheidungen und Oxidspuren, entfernen lassen.

Von den Ausgangssubstanzen werden Einkristalle hergestellt. Über die Gasphase werden Einkristalle der Substanzen ZnTe, CdSe und ZnSe, aus der Schmelze Einkristalle von CdTe gezogen. Die Zusammensetzung dieser Kristalle wird durch Eigen- und Fremddotierung variiert.

Es wird ein Verfahren angegeben, Einkristalle in Kontakt zu bringen, welches sich von den getesteten Verfahren als das beste erwies und welches sich bei den Versuchen bewährte.

Bei den Reaktionen zur Messung des Ein - flusses der Eigendotierung auf das Diffusionsverhalten bei quasibinären Systemen sind nur bestimmte Dotierungen möglich. Durch Vorgabe des Partialdrucks einer Komponente ist das System eindeutig bestimmt.

An speziellen Messungen mit der Elektronensonde wurden durchgeführt:

1. Bestimmung der Löslichkeit von Al in ZnTe:
   Starke Fremdatomdotierung läßt sich mit der Elektronensonde durch Punktanalyse durchaus nachweisen. Die Löslichkeit von Al in ZnTe bei 1050°C beträgt 3.5×10^{-3}.

2. Messung der Kathodolumineszenz:
   Es werden Möglichkeiten der Messung von Kathodolumineszenz mit Hilfe der Elektronensonde untersucht. Hauptschwierigkeiten sind dabei lokale Aufheizung der Probe und Bedampfung der Probe mit einer Kohleschicht durch den Elektronenstrahl. Die sichersten Werte der durch Kathodolumineszenz bestimmten Bandbreiten von ZnTe und ZnSe bei Zimmertemperatur sind:

   Bandbreite ZnSe : = 2.66 e.V.
   ZnTe : = 2.24 e.V.

   Bei den einzelnen Systemen werden für das Diffusionsverhalten bei der Mischkristallbildung folgende Ergebnisse erhalten:

1. Quasibinäres System ZnTe - CdTe

Bei den an Einkristallen durchgeführten Versuchen ergibt sich, Randkonzentrationen ausgenommen, angenähert ein exponentieller Verlauf der Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten. Das Verhältnis Aktivierungsenergie zu Wert der Liquiduskurve des Systems ist über einen weiten Mischbereich konstant. Durch Erweiterung der Zener'schen Theorie auf quasibinäre Systeme läßt sich die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten deuten.

Bei Verwendung von polykristallinen Reaktionspartnern wird die Diffusion im ganzen Temperaturbereich erhöht auf Grund von Korngrenzendiffusion.

Das Diffusionsverhalten der Kationen wird durch Eigendotierung nicht meßbar beeinflußt. Die wahrscheinlichste Deutungsmöglichkeit ist die Annahme von Frenkel - Fehlordnung auf dem Kationenuntergitter mit einem Kompensationseffekt bei verschiedenen Dotierungen.

Durch Fremddotierung von ZnTe mit Al wird eine starke Zunahme (Faktor 10) der Kationendiffusion für große Zn-Konzentrationen erreicht. Dieser Effekt läßt sich am einfachsten deuten, falls man Diffusion über Kationenleerstellen annimmt.

Die Eindiffusion von Zn aus der Gasphase in CdTe - Einkristalle liefert Diffusionskoeffizienten, die innerhalb der Fehlergrenzen mit denen der Festkörperreaktion übereinstimmen.

2. Quasibinäre Systeme ZnSe - ZnTe und CdSe - CdTe

Es wird eine starke Zunahme des Diffusionskoeffizienten mit dem Chalkogen - Partialdruck festgestellt. Als Diffusionsmechanismus kommt ein "interstitial" oder ein "interstitialcy"- Mechanismus in Frage.

3. Quasiternäres System ZnSe - CdTe

Hier werden zunächst die für eine quantitative Auswertung notwendigen Gleichungen mit Hilfe der Onsager - Theorie hergeleitet (Abschn. 2). Es wird ein Verfahren angegeben zur Bestimmung des Reaktionsweges aus den mit der Elektronensonde gemessenen Konzentrationsprofilen.

Der Reaktionsweg läßt sich mit Hilfe der Messungen in quasibinären Systemen deuten.

Aus der Konzentrationsabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten ergeben sich Hinweise auf Defektstrukturen im Inneren des Phasendiagramms bzw. auf Wechselwirkungen zwischen Anionen und Kationen (Querdiffusionskoeffizienten) bei der Diffusion.

L i t e r a t u r

1. L. Onsager, Phys. Rev. 38, 2265 (1931)
2. L. Onsager, Ann. N.Y. Acad. Sci. 46, 241 (1945)
3. J.S. Kirkaldy et al. Can. J. Phys. 41, 2166 (1963) und dort zitierte Arbeiten
4. F.A. Kröger, "The Chemistry of Imperfect crystals", North Holland pub. Co. Amsterdam 1964
5. Broeder, Scripta Metallurgica, 3, 321 (1961)
6. V. Leute, "Doppelte Umsetzungen im festen Zustand", Bayer. Ak. d. Wiss., München 1969
7. M. Aven, J.S. Prener "Physics and Chemistry of II - VI Compounds", North Holland pub. Co. Amsterdamm 1967
8. Lynch R.T., Thomas D.G. and Dietz R.E. J appl. Phys. 34, 706 (1963)
9. De Nobel, D., Philips Res. Rep. 14, 361 - 450 (1959)
10. Kenneth Zanio, J. appl. Phys. 41, 1935 (1970)
11. C. Zener, in W. Shockley (ed.), p. 289, "Imperfections in nearly perfect Crystals," J. Wiley, Newyork 1952
12. M. Aven and E.L. Kreiger, J. appl. Phys. 41, 1935 (1970)
13. H.H. Woodbury and R.B. Hall, Phys.Rev. Vol 157, Nr. 3, 641 (1967)
14. R. Strickler, "Einführung in die Grundlagen und Arbeitsmethoden der Elektronenstrahlmikrosonde, Kontron, München 1966

15. M. Balkanski, F. Gans in "Luminescence of Organic and Inorganic Materials" p. 318 ed. Hartmut Kallmann, J. Wiley, Newyork

16. S. Larach, R.E. Shrader and C.F. Stocker Phys. Rev. 108, 587 (1957)

17. N.K.H. Abrikosov et al., Semicond. II-VI, IV-VI, V-VI Compounds p. 26, Plenum Press, Newyork 1969

18. J. Steininger, J. appl. Phys. 41, 2713 (1970)

19. P.G. Shewmon, "Diffusion in Solids" P. 165 Mc. Graw-Hill Book Co. 1963

20. P.M. Borsenberger, D.A. Stevenson, J. Phys. Chem. Solids 29, 1277 (1968)

21. R.A. Reynolds, D.A. Stevenson, J. Phys. Chem. Solids 30, 139 (1968)

22. F.A. Kröger, H.J. Vink, Solid state physics, Vol 3, Newyork 1956

23. Crank, "Mathematiks of Diffusion", Oxford 1956

24. Y.V. Zherdef et al., Russ. J. Inorg. Chem. 5,116 (1960) zitiert nach /6/

25. P.M. Borsenberger, D.A. Stevenson in "II-VI Semiconducting alloys" ed.by D.G. Thomas, W.A. Benjamin, Newyork,1967

Herrn Univers.-Doz. Dr.V. Leute bin ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für zahlreiche Diskussionen sehr dankbar.

Herrn Dr. R. Blomer möchte ich für die Tabellierung auf Seite 14 mit Hilfe eines Fortran-Programms, Herrn A. Kalb für die Überlassung des in Algol formulierten Broeder-Verfahrens meinen Dank aussprechen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für finanzielle Unterstützung gedankt, dem Leibniz-Rechenzentrum für die Benützung der TR440.

Lebenslauf

Am 6. Juli 1942 wurde ich als Sohn des Landwirts Franz Blomer und seiner Ehefrau Maria Blomer in Bohentsch CSR geboren. Von 1948 - 1953 besuchte ich die Volksschule Ascha, Landkreis Bogen, trat dann in das Humanistische Gymnasium in Straubing ein und schloß im Juli 1962 mit dem Abitur ab.

Im November 1962 immatrikulierte ich mich an der Universität München, wo ich im Sommersemester 1965 das Vordiplom in Physik ablegte. Vom März 1967 bis September 1968 fertigte ich unter Prof. Moser am Lehrstuhl Prof. Brandmüller die Diplomarbeit an über: Absolute Streukoeffizienten von Ramankristallpulverspektren bei Nitraten und Sulfaten. Die Diplomhauptprüfung legte ich im Januar 1969 mit der Gesamtnote sehr gut ab. Am 1. April 1969 begann ich mit der vorliegenden Dissertation.